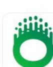
A. P. MUSAKIN * A. I. HRAPKOVSKI
S. P. ŞAIKIND * S. M. EFROS

Culegere de probleme
DE
ANALIZĂ CANTITATIVĂ

EDITURA TEHNICĂ



Dorina Ungureanu.

A. P. MUSAKIN • A. I. HRAPKOVSKI
S. P. ŞAIKIND; • S. M. EFROS

Culegere de probleme
DE
ANALIZĂ CANTITATIVĂ

TRADUCERE DIN LIMBA RUSĂ DUPĂ

EDIŢIA A II-a REVĂZUTĂ ŞI COMPLETATĂ



EDITURA TEHNICĂ
1955

Cartea conţine probleme pentru cursul de analiză cantitativă şi este intocmită conform programei analitice a Institutelor de chimie tehnologică. Cartea este destinată ca manual pentru studenţii Institutelor de chimie tehnologică şi poate fi folosită in şcolile superioare cu altă specialitate decit chimia, in şcolile medii tehnice de chimie şi pentru invăţămintul prin corespondenţă.

А. П. МУСАКИН • А. И. ХРАПКОВСКИЙ
С. П. ШАЙКИНД • С. М. ЭФРОС

ЗАДАЧНИК ПО КОЛИЧЕСТВЕННОМУ АНАЛИЗУ

ГОСХИМИЗДАТ
ЛЕНИНГРАД • 1953 • МОСКВА

TABLA DE MATERII

	Pag. părţii: Probl.	Răspuns
Prefaţă la ediţia I	5	
Prefaţă la ediţia II	6	
Introducere	7	
I. **Probleme generale** (unităţi de măsură, prepararea, soluţiilor exactitatea măsurătorilor şi a calculelor)	16	143
II. **Analiza gravimetrică**	20	150
1. Balanta analitică. Cîntărirea	20	150
Calculul punctelor de echilibru, al sensibilităţii balanţei şi al rezultatelor cîntăririi	20	150
Reducerea greutăţii la vid	24	155
2. Calculele in analiza gravimetrică	26	157
Calculul greutăţii şi a procentului de substanţă analizată	26	159
Exprimarea rezultatelor analizei în conţinut de oxizi	38	169
Exprimarea rezultatelor analizei în echivalenţi-miligram şi în echivalenţi-procente	42	171
Exprimarea rezultatelor analizei în conţinut de săruri	47	174
Raportarea la substanţă uscată	50	175
Analiza indirectă	54	179
Introducerea corecţiilor în rezultatele analizei	58	181
Calculul formulelor empirice (cele mai simple)	61	185
Calculul cantităţii de substanţă	65	188
Calcularea volumelor de soluţii necesare pentru reacţii	66	189
Factori	69	190
Cantităţi de substanţă egale cu factorul	75	192
3. Solubilitatea precipitatelor	78	193
III. **Analiza volumetrică**	88	204
1. Probleme generale	92	204
2. Metoda neutralizării	94	209
Echivalenţi	95	209
Calculele la prepararea soluţiilor de lucru	96	210
Titrarea directă	98	213
a) Calculele de determinare a concentraţiei soluţiilor de lucru	98	213
b) Calculul analizei	99	216
c) Calculul cantităţii de substanţă pentru analiză	99	219
d) Calculul volumului de soluţie pentru titrare	99	220

	Pag. părţii: Probl.	Răspuns.
Titrarea excesului	99	221
Calcularea concentraţiei ionilor H^+ in soluţia de titrat. Erorile de titrare	105	225
3. Metode de oxidare şi reducere	111	238
Echivalenţi	111	238
Calculele la prepararea soluţiilor de lucru	112	240
Titrarea directă	113	242
Titrarea excesului	116	245
Potenţialul de oxido-reducere la titrare	117	249
4. Metoda precipitării şi formării de complecşi	121	253
Soluţii de lucru. Titrarea	121	253
Concentraţia ionilor la titrare	122	255
IV. **Electroanaliza**	124	259
V. **Colorimetria**	131	267
VI. **Analiza gazelor**	136	271
Anexe. Tabele	283	
Indice alfabetic	299	

PREFAȚA LA EDIȚIA I

Intr-un curs de chimie analitică cantitativă alături de expunerea teoriei și practicii, un loc important ocupă studiul diferitelor metode de calcule chimice, referitoare la analiză. Aprofundarea acestor calcule trebuie să fie bazată aproape în întregime pe munca independentă a studenților. Scopul culegerii de probleme, prezentate, este acela de a fi un îndreptar pentru această parte a analizei cantitative.

Culegerea de probleme este alcătuită în conformitate cu programa analitică a Institutelor de chimie tehnologică. Problemele sînt grupate după aceleași capitole, după care este alcătuit de obicei un curs de analiză cantitativă. Pentru rezolvarea problemelor nu sînt date decît indicații preliminare foarte scurte, deoarece se presupune că se cunoaște capitolul respectiv al analizei cantitative.

Rezolvările problemelor sînt expuse mai dezvoltat, fiind însoțite de scurte indicații metodice. Prin aceasta se urmărește un dublu scop. In primul rînd, cel care rezolvă problema are posibilitatea să verifice mersul problemei, deoarece un răspuns dezvoltat permite să se aducă rezolvarea numai pînă la expresia generală rezultată din datele problemei, fără a se face calcule aritmetice. In al doilea rînd, se vede mersul ei cel mai corect, cel mai scurt. In explicațiile date se arată caracteristicile și metodele generale de rezolvare a problemelor de tipul respectiv.

La alcătuirea problemelor s-au folosit exemple, mai ales din standardele unionale de stat (GOST-uri), materialul din principalele tratate de analiză cantitativă și tehnică și din îndreptarele de specialitate, mai ales din „Tabele de calcul pentru chimiști" de I. I. Lurie, Goshimizdat, 1947.

Culegerea de probleme a fost întocmită pe baza experienței predării chimiei analitice la Institutul tehnologic „Lensovet" din Leningrad, decorat cu ordinul „Steagul Roșu al muncii".

Pe capitole culegerea a fost alcătuită în modul următor :

Introducere – A. P. Musakin

I. Probleme generale – A. P. Musakin

II. Analiza gravimetrică

1. Balanța analitică. Cîntărirea – S. M. Efros

2. Calculele de analiza gravimetrică – A. I. Hrapcovski

3. Solubilitatea precipitatelor – S. M. Efros

III. Analiza volumetrică – A. P. Musakin

IV. Electroanaliza – S. P. Șaikind

V. Colorimetria – S. P. Șaikind

VI. Analiza gazelor – S. M. Efros

Autorii rămîn recunoscători referenților care au dat o serie de prețioase indicații, de care s-a ținut seama la întocmirea cărții, precum și lui V. I. Havin, pentru munca depusă la redactarea culegerii.

Deși lucrarea a fost verificată minuțios, în probleme se pot întîlni erori rămase neobservate. Autorii vor fi recunoscători pentru toate observațiile, atît asupra modului de alegere a problemelor, cît și asupra greșelilor constatate.

PREFAȚA LA EDIȚIA A DOUA

In ediția a doua a culegerii de probleme de analiză cantitativă s-au făcut mai multe completări. Principalele sînt :

Analiza gravimetrică. *S-au introdus probleme de calcul a compoziției de săruri a solului și a apelor și de verificare prin calcul a rezultatelor analizei ; s-au adăugat probleme în legătură cu exprimarea rezultatelor analzei în echivalenți-miligram.*

Analiza volumetrică. *S-au introdus probleme despre erorile la titrarea unui amestec de substanțe sau la titrarea în mai multe etape.*

Colorimetria. *S-au adăugat probleme de fotocolorimetrie.*

Analiza gazelor. *S-au adăugat probleme de calcul a analizei gazvolumetrice rapide, de fază, a rocilor.*

Inafară de aceste completări s-au corectat greșelile și omisiunile din prima ediție.

Autorii

INTRODUCERE

Numărul problemelor care se pot întîlni în analiza cantitativă este foarte mare; însă pentru a putea rezolva aceste probleme trebuie stăpînit un număr relativ mic de metode generale de calcule, specifice chimiei.

La rezolvarea fiecărei probleme trebuie să cunoaștem în primul rînd, principiul metodei de analiză sau de determinare, la care se referă problema dată, să știm să scriem ecuația reacției și să înțelegem clar însemnătatea fiecărei mărimi date în problemă. De aceea, înainte de a trece la rezolvarea problemelor, se va revedea, după manual, capitolul respectiv din analiza cantitativă.

Calculul analizelor se bazează pe *ecuațiile reacțiilor*, care caracterizează atît latura calitativă a reacțiilor, cît și raportul cantitativ dintre substanțele reactante. Astfel, de exemplu, în reacția:



$$\underset{208,3}{BaCl_2} + \underset{98,1}{H_2SO_4} \longrightarrow \underset{233,4}{BaSO_4} + \underset{2 . 36,46}{2HCl}$$

proporțiile cantitative (în greutate) sînt constante și egale cu raportul dintre greutățile moleculare, notate cu cifre sub formule.

Oricare ar fi cantitățile de $BaCl_2$ și H_2SO_4 luate pentru reacție, întotdeauna raportul dintre cantitatea de $BaCl_2$ care a intrat în reacție și cantitatea de H_2SO_4 care a reacționat cu $BaCl_2$ rămîne constant. Dacă o substanță este în exces, cantitatea în exces rămîne practic nemodificată.

De obicei, pentru calcule, ecuația se scrie sub formă moleculară; pentru alegerea coeficienților la scrierea ecuației, este mai practic însă să se folosească ecuațiile ionice și ionoelectronice.

Dacă la analiză se efectuiază *o serie de reacții succesive*, ecuațiile acestor reacții nu pot fi însumate (după cum se face

pentru una și aceeași reacție în mai multe faze). Totuși în reacțiile succesive, prin relații stoechiometrice nu sînt legate numai substanțele unei ecuații, ci și ale întregului lanț de ecuații.

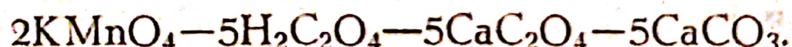
Să presupunem, de exemplu, că s-a determinat prin analiză cantitatea de $CaCO_3$ dintr-o substanță, după cantitatea de $KMnO_4$ consumată pentru oxidarea acidului oxalic, în următoarea serie de reacții:

1. $CaCO_3 + 2HCl \longrightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2$;
2. $CaCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 \longrightarrow CaC_2O_4 + 2NH_4Cl$;
3. $CaC_2O_4 + H_2SO_4 \longrightarrow CaSO_4 + H_2C_2O_4$;
4. $5H_2C_2O_4 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 10CO_2 + 8H_2O$[1].

Pentru a calcula cantitatea de $CaCO_3$ după cantitatea de $KMnO_4$ (de exemplu pentru 0,1000 g) care a intrat în reacție cu $H_2C_2O_4$, este absolut inutil să se calculeze cu ajutorul a trei proporții mai întîi cantitatea de $H_2C_2O_4$, apoi cantitatea de CaC_2O_4 și, însfîrșit, cantitatea de $CaCO_3$:

I. $2KMnO_4 - 5H_2C_2O_4$	II. $H_2C_2O_4 - CaC_2O_4$	III. $CaC_2O_4 - CaCO_3$
$2 \cdot 158{,}0 - 5 \cdot 90{,}04$	$90{,}04 - 128{,}1$	$128{,}1 - 100{,}1$
$0{,}1000 - x_1$	$x_1 - x_2$	$x_2 - x$

Se poate admite dintr-odată că acest lanț de reacții, la fiecare două molecule de $KMnO_4$ (greutatea moleculară 158,0), corespund 5 molecule de $CaCO_3$ (greutatea moleculară 100,1):



$$2KMnO_4 - 5H_2C_2O_4 - 5CaC_2O_4 - 5CaCO_3.$$

In felul acesta, eliminînd verigile intermediare ale lanțului obținem proporția:

la $2 \cdot 158{,}0$ g $KMnO_4$ corespund $5 \cdot 100{,}1$ g $CaCO_3$
la 0,1000 g „ „ x g $CaCO_3$,

cu ajutorul căreia trebuie calculată cantitatea de $CaCO_3$ căutată.

In multe cazuri, în analiza cantitativă ca unitate a cantității de substanță nu se ia în calcule gramul, ci *molecula-gram* (mol). In acest caz, proporțiile dintre substanțele reactante se exprimă prin coeficienții ecuației reacției. De exemplu, în reacția:



$$Na_2CO_3 + 2HCl \longrightarrow 2NaCl + H_2O + CO_2$$

---

[1]) Precipitatul de CaC_2O_4 a fost filtrat și spălat de excesul de $(NH_4)_2C_2O_4$ și de aceea $KMnO_4$ s-a consumat numai pentru oxidarea $H_2C_2O_4$, obținut din precipitat.

pentru o moleculă-gram (1 mol) Na_2CO_3 sînt necesare două molecule-gram HCl și se obțin două molecule-gram (2 moli) NaCl, o moleculă-gram (1 mol) H_2O și o moleculă-gram (1 mol) CO_2.

Adeseori se ia ca unitate a cantității de substanță nu molecula-gram, ci o parte din ea și anume, *echivalentul-gram* (val), adică greutatea echivalentă exprimată în grame. Greutatea echivalentă reprezintă fracțiunea de greutate moleculară, care corespunde unui echivalent (unei sarcini active) *în reacția dată.*

Pentru reacțiile de *neutralizare,* greutatea echivalentă a unei combinații date este egală cu greutatea ei moleculară, împărțită la numărul de ioni H^+ sau OH^- care reacționează în fiecare moleculă; pentru reacțiile de *oxido-reducere,* greutatea echivalentă se găsește împărțind greutatea moleculară corespunzătoare unei molecule la numărul electronilor cedați (sau primiți); pentru reacțiile de *precipitare,* greutatea moleculară se împarte la valența (numărul de sarcini) ionului moleculei date, care participă la formarea precipitatului.

Numărul de echivalenți-gram dintr-o substanță dată este totdeauna egal cu numărul de echivalenți-gram dintr-o altă substanță care reacționează cu prima (sau se formează din ea). In exemplul de mai sus, la 1 echivalent-gram Na_2CO_3 este necesar 1 echivalent-gram de HCl și se obține cîte 1 echivalent-gram NaCl, H_2O și CO_2.

Această egalitate este valabilă și în cazul unei serii de reacții succesive, efectuate la analiză. In exemplul de mai sus, determinarea $CaCO_3$ după $KMnO_4$, numărul de echivalenți-gram de $KMnO_4$, consumați în reacția cu acidul oxalic, este egal cu numărul de echivalenți-gram de $CaCO_3$, luați pentru analiză.

Trebuie să avem în vedere că nu putem calcula cantitatea de substanță reactantă sau formată, numai pe baza proporțiilor cantitative exprimate de ecuația reacției (adică din relații stoechiometrice) decît pentru reacțiile care sînt practic *ireversibile.* Pentru reacțiile *reversibile* nu este suficientă numai aplicarea relațiilor stoechiometrice. De exemplu, dacă conform reacției:



$$\underset{146,1}{CaC_2O_4 \cdot H_2O} + \underset{72,92}{2HCl} \rightleftarrows \underset{111,0}{CaCl_2} + \underset{90,0}{H_2C_2O_4} + \underset{18,0}{H_2O}$$

la 1 mol (146,1 g) $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ se adaugă 2 moli (72,92 g) HCl, precipitatul nu se dizolvă în întregime, deoarece între reacția directă și cea inversă se stabilește un echilibru dinamic și, alături de $CaCl_2$ și $H_2C_2O_4$ care se formează în reacție, în soluție se va găsi HCl și va rămîne nedizolvată o parte din precipi-

tatul de $CaC_2O_4 \cdot H_2O$. Pentru dizolvarea completă a precipitatului va fi nevoie de un exces mare de acid. De exemplu, pentru a dizolva complet 0,300 g $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ sînt necesare (la 100 ml soluţii) aproximativ 3,5 g HCl în loc de 0,15 g, cît ar corespunde relaţiei stoechiometrice.

Pentru reacţiile reversibile, calculele se fac, folosind *constanta de echilibru* a reacţiei date (după legea acţiunii maselor).

Metodele de rezolvare a problemelor de analiză cantitativă sînt destul de simple; în majoritatea cazurilor, ele se reduc la compunerea şi rezolvarea unor proporţii sau a unor ecuaţii algebrice simple, pe baza ecuaţiilor reacţiilor.

Rezolvarea unei probleme trebuie să se efectueze treptat, pe părţi, în timp ce *calculul final* este mai practic să se facă utilizînd expresia aritmetică, obţinută din toate datele problemei după rezolvarea ei completă; în acest mod se reduce timpul necesar pentru calcule şi totodată, dacă metoda aleasă pentru rezolvarea problemei nu este cea mai scurtă, operaţiile şi cifrele inutile în expresia finală.

Pentru a verifica expresia generală obţinută, se va determina dacă unităţile de măsură în care se obţin rezultatele expresiei corespund unităţilor în care trebuia să se obţină acest rezultat.

Pentru această verificare, cifrele expresiei se vor înlocui cu unităţile de măsură corespunzătoare, simplificîndu-se apoi unităţile de acelaşi fel. Totodată se vor nota corespunzător şi unităţile abstracte:

procentele sub forma $\frac{g_{component} \cdot 100}{g_{substanţă}}$;

densitatea — $\frac{g}{ml}$;

greutatea moleculară — $\frac{g}{mol}$ $\left(\text{sau } \frac{mg}{mol-mg}\right)$;

greutatea echivalentă — $\frac{g}{val}$ $\left(\text{sau } \frac{mg}{(mval^{1)})}\right)$

raportul dintre greutăţile echivalente sub formă de raport dintre unităţi de greutate, etc.

De exemplu, dacă greutatea sodei este 0,2145 g, iar greutatea echivalentă 53,00, rezultatul împărţirii 0,2145 : 53,00 se obţine în g : $\frac{g}{val}$, adică în echivalenţi-gram.

---

[1]) Simbolul pentru echivalent-gram este val, pentru miliechivalent-gram este mval, pentru molecula-gram este mol (conform STAS 1081-50. N. Red. Ed. T.)

In acelaşi mod se verifică şi expresiile mai complicate. De exemplu, la calcularea concentraţiei unei soluţii care s-a preparat diluind 15 ml H_2SO_4 de 15,03% cu apă pînă la 250 ml, s-a obţinut expresia:

$$x = 15 \cdot 1{,}105 \cdot \frac{15{,}03}{100} \cdot \frac{1\,000}{250} \cdot \frac{1}{49{,}04} = 0{,}203 \text{ n},$$

în care 1,105 este densitatea soluţiei iniţiale, iar 49,04 — greutatea echivalentă a H_2SO_4.

Pentru a verifica expresia obţinută, se vor înlocui cifrele prin unităţile de măsură respective, prevăzute cu indici care arată la cine se referă aceste unităţi (la soluţia iniţială sau diluată, sau la H_2SO_4 dizolvat). Atunci produsul 15 · 1,105 se obţine în grame de soluţie iniţială $\left(ml_1 \cdot \frac{g_1}{ml_1} = g_1\right)$; înmulţind cu $\frac{15{,}03}{100}$ se obţin grame H_2SO_4 $\left(g_1 \cdot \frac{H_2SO_4}{g_1} = g_{H_2SO_4}\right)$; înmulţirea cu $\frac{1\,000}{250}$ va da această cantitate adusă la 1 litru soluţie diluată: $\left(g_{H_2SO_4} \cdot \frac{ml_2/l_2}{ml_2} = \frac{g_{H_2SO_4}}{l_2}\right)$ şi în sfîrşit, împărţind prin 49,04 va da concentraţia în echivalenţi-gram la 1 litru soluţie diluată, adică *normalitatea* soluţiei,

$$\left(\frac{g_{H_2SO_4}}{l_2} : \frac{g_{H_2SO_4}}{val_{H_2SO_4}} = \frac{val_{H_2SO_4}}{l_2}\right).$$

Toate acestea se pot face într-o singură etapă (vezi mai sus expresia pentru x):

$$x = ml_1 \cdot \frac{g_1}{ml_1} \cdot \frac{g_{H_2SO_4}}{g_1} \cdot \frac{ml_2}{l_2 \cdot ml_2} \cdot \frac{1}{g_{H_2SO_4}/val_{H_2SO_4}} = \frac{val_{H_2SO_4}}{l_2}.$$

Rezolvarea numerică a expresiei finale se poate face practic folosind logaritmii, sau rigla de calcul, (dacă este suficientă precizia ei).

Dacă pentru calcularea unei expresii trebuie să se efectueze cîteva operaţiuni, în această expresie se poate înlocui scăderea logaritmilor prin adunarea cologaritmilor. De exemplu:

$$\frac{0{,}1225 \cdot 0{,}0275}{21{,}45 \cdot 0{,}01220} = x$$

$$\begin{aligned} \log 0{,}1225 \ldots\ldots\ldots &= \bar{1}{,}0881 \\ \log 0{,}0275 \ldots\ldots\ldots &= \bar{2}{,}4393 \\ -\log 21{,}45 = -1{,}3314 \ldots\ldots &= \bar{2}{,}6686 \\ -\log 0{,}01220 = -\bar{2}{,}0864 \ldots\ldots &= 1{,}9136 \\ \hline \log x &= \bar{2}{,}1096 \end{aligned}$$

de unde $x = 0{,}01287$.

Exactitatea calculelor nu trebuie să fie arbitrară.

Calcularea rezultatului unei analize trebuie făcut cu o astfel de exactitate, încît ultima cifră rezultată să fie prima cifră in-

doielnică. Locul acestei cifre este determinat de erorile care s-au putut produce la analiză.

Rezultatul exprimat printr-un număr prea mare de cifre induce în eroare cu privire la exactitatea analizei, deoarece se poate presupune că exactitatea este mult mai mare decît a fost în realitate. Un astfel de rezultat arată că persoana care a calculat analiza, nu a știut cu ce exactitate trebuia făcut calculul sau nu avut o idee clară despre exactitatea analizei date.

După cum se știe, mărimea erorii poate fi exprimată în două feluri. *Eroarea absolută* care arată cu cît mărimea găsită este mai mare (+) sau mai mică (—) decît cea reală; raportul dintre această eroare și mărimea reală dă *eroarea relativă* (prin înmulțire cu 100, această mărime se exprimă în procente față de mărimea reală)[1]).

Calcularea rezultatului unei analize trebuie efectuată cu aceeași exactitate relativă cu care s-a efectuat analiza. Prin aceasta se determină locul cifrei nesigure a rezultatului.

Exactitatea relativă cu care este exprimată o mărime dată este determinată de numărul *cifrelor semnificative*. De exemplu 52 g, greutatea unei substanțe, arătată de numărul cu două cifre semnificative, este exprimată cu o exactitate de 1 g sau cu o exactitate relativă de $\frac{1}{52} \cdot 100 = 2\%$; greutatea exprimată prin numărul cu trei cifre semnificative 52,3 g este exprimată cu o exactitate relativă de $\frac{0{,}1}{52{,}3} \cdot 100 = 0{,}2\%$. In general, exactitatea relativă cu care sînt exprimate diferitele mărimi cu două cifre semnificative este cuprinsă între 10 și 1%; exprimarea lor prin numere cu trei cifre semnificative corespunde unei exactități de 1,0—0,1%, iar exprimarea lor prin numere cu patru cifre semnificative corespunde unei exactități de 0,1—0,01%. De exemplu, diferitele mărimi exprimate prin numere cu două cifre semnificative, cuprinse între 10 și 99, sînt exprimate cu o exactitate pînă la unitate, adică cu o exactitate relativă, cuprinsă între $\frac{1}{10} \cdot 100 = 10\%$ și $\frac{1}{99} \cdot 100 = 1\%$.

Trebuie să avem în vedere că cifra 0 poate fi atît semnificativă, cît și nesemnificativă.

---

[1]) Dacă se cunoaște eroarea de măsurare sau de analiză, în rezultatul numeric se poate introduce (insuma algebric) *o corecție*. Este evident că corecția trebuie să fie numeric egală cu eroarea de măsurare, dar cu semn schimbat. In felul acesta, corecția arată cu cît valoarea reală este mai mare sau mai mică (±) decît cea găsită, (vezi, de exemplu, pag. 20 și 58).

Zerurile dinaintea unui număr nu sînt semnificative, ci arată numai locul celorlalte cifre. Astfel, de exemplu, numărul 0,0256 are numai trei cifre semnificative 256, ceea ce corespunde exactităţii de exprimare a numerilor cu trei cifre semnificative,

$$\left(\frac{0{,}0001}{0{,}0256} \cdot 100 = \frac{1}{256} \cdot 100 = 0{,}4\%\right).$$

Zerurile de la mijlocul unui număr, între alte cifre sînt, evident, totdeauna semnificative.

Trebuie să avem în vedere că zerurile de la sfîrşitul unui număr zecimal sînt cifre semnificative şi nu pot fi neglijate. De exemplu, la un rezultat exprimat prin numărul 0,3200 g, zerurile de la sfîrşitul numărului arată că exactitatea determinării a fost de ± 0,0001 g (sau cel puţin 0,005 g); aceste zeruri nu pot fi omise, deoarece atunci s-ar putea crede că determinarea a fost făcută cu o exactitate de ± 0,01 g.

Zerurile de la sfîrşitul unui număr întreg pot fi atît semnificative cît şi nesemnificative, în funcţie de exactitatea cu care s-a făcut măsurarea: de exemplu, în numărul 600, dacă exactitatea măsurării a fost ± 3%, adică $\pm 600 \cdot 0{,}03 \cong 20$, primul zero de după 6 este semnificativ (cu o eroare de ± două unităţi), iar cel de al doilea nu este semnificativ.

Exprimarea numerică a rezultatului unei analize trebuie să arate nu numai conţinutul unui component, ci şi exactitatea cu care a fost efectuată analiza. După cum am mai arătat, acest lucru se obţine exprimînd rezultatul prin numărul respectiv de cifre semnificative. Deoarece ultima cifră, cea nesigură, poate avea o eroare cuprinsă între ± 1 şi ± 5, pentru precizarea erorilor, trebuie să se arate, alături de rezultat, erorile sau corecţiile eventuale ale analizei. De exemplu, rezultatul determinării bioxidului de siliciu şi a bioxidului de titan poate fi exprimat în modul următor:

SiO_2 . . . . 25,37% (± 0,02%)
TiO_2 . . . . 2,3% (± 0,1%)

In paranteză este arătată eventuala eroare a analizei in procente absolute (eroarea relativă a determinării SiO_2 este egală cu $0{,}02 \cdot 100 : 25{,}37 \cong 0{,}1\%$, iar a TiO_2 este $0{,}1 \cdot 100 : 2{,}3 \cong 4\%$).

Exactitatea unui rezultat se compune din exactitatea diferitelor măsurători care s-au efectuat pentru obţinerea rezultatului.

Dacă rezultatul unei analize (r) se calculează din produsul mărimilor măsurate (x şi y), eroarea relativă a rezultatului (Δr) este egală cu suma erorilor relative ale mărimilor măsurate (Δx şi Δy), adică dacă

$$r=n\cdot x\cdot y,\quad \text{atunci}\quad \Delta r=\Delta x+\Delta y,$$

unde n este o mărime constantă, practic lipsită de erori.

Eroarea relativă a rezultatului obţinut prin împărţirea unei mărimi măsurate la cealaltă, este egală cu diferenţa dintre erorile relative ale acestor mărimi; cu alte cuvinte, dacă:

$$r=n\cdot\frac{x}{y},\quad \text{atunci}\quad \Delta r=\Delta x-\Delta y$$

Pentru suma sau diferenţa

$$r=n\cdot(x\pm y),$$

eroarea relativă se exprimă prin formula:

$$\Delta r=\frac{n}{r}(x\cdot\Delta x\pm y\cdot\Delta y).$$

Deoarece Δx şi Δy pot fi atît mărimi pozitive, cit şi negative, nu trebuie să se creadă că însumarea erorilor duce numai la mărirea, iar scăderea numai la micşorarea valorii erorilor. Şi într-un caz şi în altul, erorile pot să se mărească sau să se micşoreze.

Dacă se arată, (cum se intîmplă în multe cazuri) limitele abaterilor ($\pm$) de la mărimea măsurată, în care este probabilă o eroare a măsurătorilor (de exemplu $\pm$ 0,1%), la însumarea acestor erori trebuie să se calculeze limitele ($\pm$) erorii probabile a rezultatului.

Toate măsurătorile efectuate la o analiză dată trebuie făcute cu aceeaşi exactitate relativă.

Dacă, din greşală, diferitele măsurători au fost efectuate cu o exactitate diferită, este suficient să se facă calculele cu exactitatea măsurătorii celei mai puţin precise, rotunjind restul cifrelor; de exemplu, dacă din 0,2147 g substanţă s-a preparat 100 ml soluţie şi dacă cei 100 ml soluţie s-au măsurat cu o exactitate de 1 ml, adică de 1%, pentru calcularea concentraţiei soluţiei numărul 0,2147 trebuie rotunjit pînă la a treia cifră semnificativă 0,215 (o astfel de rotunjire reprezintă doar 0,0003 · 100 : 0,215=0,15%)[1].

---

[1]) La o exactitate dată a măsurării unui volum este inutil să se cîntărească cu o exactitate pînă la a patra cifră semnificativă; dacă vrem să obţinem însă concentraţia cu exactitatea unei cîntăriri (0,1%), trebuie să facem şi măsurarea volumului cu aceeaşi exactitate, adică:

$$100\cdot\frac{0{,}1}{100}=0{,}1\ \text{ml}.$$

Exactitatea cîntăririi la balanța analitică reprezintă $\pm 0,0001$ g, ceea ce la o probă cîntărită obișnuit (aproximativ 0,1 g) corespunde la $\pm 0,1\%$. Exactitatea obișnuită la măsurarea volumelor în analiza volumetrică reprezintă de asemenea $\pm 0,1\%$. In felul acesta, în analiza gravimetrică și volumetrică, este suficient să se efectueze calculele cu exactitate de $\pm 0,1\%$, adică *pînă la a patra cifră semnificativă*. Pentru aceste calcule este suficientă folosirea logaritmilor cu patru zecimale.

O riglă de calcul de 25 cm are o exactitate apropiată de $0,1\%$, dar pentru calculele cu această exactitate, citirile pe riglă trebuie făcute deosebit de atent.

La folosirea culegerii de probleme trebuie să avem în vedere următoarele. In cadrul capitolelor, problemele sînt expuse pe cît posibil în ordinea crescîndă a complexității lor. Aproape toate problemele diferă intr-o anumită măsură în ceea ce privește metodele de rezolvare. Nu este însă necesar ca toate problemele să fie rezolvate la rînd. Se vor rezolva un număr mai mare sau mai mic de probleme dintr-un capitol dat, în funcție de modul cum este asimilată metoda de rezolvare a acestor probleme.

După cum am mai arătat, ne putem mărgini la rezolvarea problemelor în formă generală, adică aducînd-o pînă la expresia generală rezultată din datele problemei și comparînd-o cu răspunsul, fără a face calcule aritmetice. Desigur că nu trebuie să ne folosim de rezolvările date la răspunsuri, pînă cînd nu am rezolvat singuri problema. La rezolvarea problemelor se va evita aplicarea mecanică a unor formule, factori, etc., fără a lămuri și înțelege sensul lor.

La sfîrșitul cărții sînt date scurte tabele folosite la rezolvarea problemelor. Recomandăm și folosirea unor tabele mai complete. In cartea lui I. I. Lurie „Tabele de calcul pentru chimiști" (Goshimizdat, 1947) se dau logaritmi, greutăți atomice, moleculare și echivalente, rapoartele dintre greutățile echivalente, densitățile soluțiilor, constantele reacțiilor, etc.

Un mare număr de date se pot găsi în „Manualul chimistului" (Goshimizdat, 1951—1952).

I. PROBLEME GENERALE[1])

(Unităţi de măsură, prepararea soluţiilor, exactitatea măsurătorilor şi a calculelor)

1. Cîte molecule-gram (moli) se găsesc în 10,00 g NaCl?

2. Cîte molecule se găsesc în 0,1020 moli H_2O?

3. Se dizolvă carbonat de calciu în acid clorhidric. Să se calculeze cîţi moli, echivalenţi gram şi grame HCl sînt necesare pentru a dizolva 1 mol $CaCO_3$?

Acelaşi calcul se va face pentru 1 echivalent-gram $CaCO_3$ şi pentru 1 g $CaCO_3$. Să se alcătuiască o tabelă cu transformările diferitelor unităţi ale cantităţii de $CaCO_3$ (mol, val şi g) în diferite unităţi ale cantităţii de HCl (9 cazuri).

4. O soluţie de $FeSO_4$ în acid sulfuric se oxidează cu o soluţie de $KMnO_4$. Cîţi moli, vali şi grame $KMnO_4$ sînt necesare pentru a oxida 1 mol, 1 val şi 1 g $FeSO_4$?

5. Cîte grame de $Mg_2P_2O_7$ se obţin din 1 g $MgCO_3$ după următoarea serie de reacţii:

a) $MgCO_3 + 2HCl \rightarrow MgCl_2 + H_2O + CO_2$;
b) $MgCl_2 + Na_2HPO_4 + NH_4OH \rightarrow MgNH_4PO_4 + H_2O + 2NaCl$;
c) $2MgNH_4PO_4 \rightarrow Mg_2P_2O_7 + 2NH_3 + H_2O$.

6. In ce unităţi se obţine: a) produsul dintre volumul unei soluţii (în ml) şi densitatea soluţiei; b) produsul dintre normalitatea soluţiei şi volumul ei (în ml)?

7. In ce unităţi se obţine expresia

$$\frac{20 \cdot 1,190 \cdot 37,2}{250 \cdot 1,017}$$

---

[1]) Indicaţii generale pentru rezolvarea celei mai mari părţi a problemelor din acest capitol, vezi în „Introducere".

în care cifrele reprezintă următoarele: din 20 ml soluție HCl, avînd densitatea 1,190 și conținînd 37,2% în greutate HCl, s-au preparat 250 ml soluție, avînd densitatea 1,017?

8. Cîte grame de $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ sînt necesare pentru a prepara 1 l soluție 10%, dacă densitatea acestei soluții este egală cu 1,01?

9. Cîte grame de $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ sînt necesare pentru a prepara 1 l soluție 1 m [1]?

10. Cîte grame de Na_2CO_3 sînt necesare pentru a prepara 1 l soluție 1 n?

11. Cîte grame de KCl sînt necesare pentru a prepara 1 l soluție, conținînd 1 g ion clor la litru?

12. Cîte grame de $KMnO_4$ sînt necesare pentru a prepara 1 l soluție n, dacă soluția se va întrebuința pentru reacții de oxidare în mediu acid?

13. Cîte grame de alcali, conținînd 92% NaOH și 8% impurități indiferente trebuie să se ia pentru a prepara 2 l de soluție 10% [2]?

14. Cîți mililitri de soluție NaOH 8 n sînt necesari pentru a prepara 1 l soluție 0,25 n?

15. Pînă la ce volum trebuie să se dilueze 700 ml dintr-o soluție 0,2460 n, pentru a obține o soluție 0,2000 n?

16. Care este conținutul procentual de H_2SO_4 într-o soluție de acid sulfuric 10,0 n, cu densitatea 1,29?

17. Cîți mililitri de soluție NH_3 de 8% (densitatea ~ 0,97) sînt necesari pentru a prepara 2 l de soluție 0,2 n?

18. a) Care este normalitatea unei soluții de acid clorhidric, avînd densitatea 1,19 și conținînd 37,23% HCl (în greutate)?

b) Ce normalitate va avea soluția obținută, dacă se diluează acest acid în proporția 1 : 3?

19. Care este molaritatea unei soluții de H_3PO_4 cu densitatea 1,335, care conține 36,25% P_2O_5 (în greutate)?

20. Cîți mililitri de acid sulfuric cu densitatea 1,30, conținînd 39,2% H_2SO_4 (în greutate) trebuie să se adauge la 1 200 ml soluție 0,16 n pentru a se obține o soluție 0,20 n?

---

[1]) Aici și în cele ce urmează se notează cu m= soluție molară; n= soluție normală.

[2]) Densitatea soluțiilor se găsește în tabele (vezi anexa ... sau *Lurie*, tabela 15–21).

21. Cîți mililitri de acid sulfuric concentrat, cu densitatea 1,84, trebuie să se ia pentru a prepara (prin diluare) 1 l acid de acumulatori cu densitatea 1,18 [1])?

22. Cîtă apă trebuie să se adauge la 800 ml acid azotic de 65% (densitatea 1,4), pentru a obține o soluție de 10%?

23. Din trei loturi de caolin de 16, 40 și 35 t s-au luat probe medii. La analiza acestor probe s-au găsit următoarele cantități de SiO_2 : 42,1 ; 46,0 și 45,5%. Să se calculeze procentul mediu de SiO_2 în toate trei loturile de caolin?

24. Măsurătorile repetate ale volumului unei soluții, necesar pentru a reacționa cu una și aceeași cantitate din substanța analizată, au dat următoarele rezultate: 25,34; 25,36; 25,35; 25,40 și 25,37 ml. Să se găsească:

a) rezultatul mediu al măsurătorilor;

b) abaterea medie pentru diferitele măsurători; și

c) abaterea medie pentru rezultatul mediu.

25. La analiza unor probe de cărbune s-a determinat următorul conținut de sulf în procente: 3,17; 3,20; 3,14; 3,18; 3,12. Să se găsească:

a) rezultatul mediu și

b) abaterea medie pentru rezultatul mediu.

26. I. Cîte cifre semnificative conțin următoarele numere: a) greutatea atomică 35,46; b) 2,18%; c) 0,0103 g; d) constanta de echilibru $2{,}3 \cdot 10^{-5}$; e) numărul lui Faraday $96\,500 \pm 10$ coulombi.

II. Cu ce exactitate (absolută și relativă) sînt exprimate aceste numere?

27. Care este eroarea procentuală la rotunjirea:

a) greutății moleculare a HCl de la 36,465 la 36,47 și la 36,5; și

b) greutății moleculare a H_2SO_4 de la 98,047 la 98,08 și 98,1?

28. Se poate rotunji greutatea atomică a hidrogenului de la 1,0080 la 1,01 la calcularea unei analize, efectuate cu o eroare admisibilă de 0,1%, dacă: a) în formula de calcul greutatea atomică a hidrogenului este un factor; b) greutatea atomică a hidrogenului intră în greutatea moleculară a H_2SO_4 care este un factor?

---

[1]) Compoziția acidului care corespunde densității lui, vezi anexa ... precum și în manuale (de exemplu *Lurie*, tabela 16, pag. 149).

29. Dintr-o probă de 0,1002 g sodă trebuie să se prepare 1 l soluție. a) Care trebuie să fie exactitatea de măsurare a volumului soluției, pentru ca ea să corespundă exactității de cîntărire a probei ($\pm$0,0001 g)? b) Să se calculeze concentrația soluției (g/ml) cu o exactitate suficientă.

30. La determinarea sulfului dintr-un cărbune care conține aproximativ 3% sulf, s-a făcut o eroare de $\pm$0,05% (absolută). Cu ce exactitate trebuie să se cîntărească pentru această analiză: a) o probă de 1 g și b) precipitatul de $BaSO_4$ (aproximativ 0,2 g)?

31. La determinarea sulfului dintr-un oțel care conține aproximativ 0,04% sulf, s-au cîntărit probe de cîte 3,5 g cu o exactitate pînă la 0,1 g. Să se determine:

a) dacă este suficientă această exactitate a cîntăririi, admițînd că la analiză se poate pierde pînă la 5% sulf;

b) la ce abateri trebuie să ne așteptăm între două determinări paralele ale conținutului de sulf?

32. 20 ml din soluția unei substanțe oarecare s-au măsurat cu o eroare de +0,04 ml, iar concentrația acestei soluții a fost stabilită mai înainte cu o eroare de $\pm$0,5%. Să se determine eroarea relativă la calcularea cantității de substanță luată în soluție.

II. ANALIZA GRAVIMETRICĂ

1. BALANȚA ANALITICĂ. CINTĂRIREA

La rezolvarea problemelor din acest capitol, se cere să se cunoască cît mai bine balanța analitică [1]), sensibilitatea ei, valoarea unei diviziuni de pe scara pe care se citesc deviațiile acului și condițiile pe care trebuie să le îndeplinească o balanță pentru a putea fi folosită. De asemenea trebuie să se cunoască metodele de determinare a punctelor medii de oscilație a acului (punctul zero și punctul de echilibru) și de cîntărire pînă la zecimi de miligrame, să se cunoască modul de introducere a corecțiilor pentru inegalitatea brațelor balanței, pentru pierderea în greutate la aer și pentru inexactitatea greutăților.

Greutățile sînt verificate de Direcția generală de măsurători și aparate de măsurat a Ministerului de Finanțe al U. R. S. S. și fiecare cutie cu greutăți este prevăzută cu un certificat (pașaport), în care se indică de obicei nu erorile în greutate, ci corecțiile (vezi pag. 12). Corecțiile se adună algebric la greutatea nominală a greutăților (adică greutatea notată pe ele).

In problemele din acest capitol se admite că diviziunile scării pe care se citesc indicațiile acului sînt dispuse de la dreapta la stînga: diviziunea extremă din dreapta se notează cu zero, iar cea din stînga cu 20.

Calculul punctelor de echilibru, al sensibilității balanței și al rezultatelor cîntăririi

PROBLEME

33. Să se determine punctul de echilibru a unei balanțe

---

[1]) Cele două tipuri principale de balanțe analitice se deosebesc între ele prin așezarea scării pîrghiei și prin greutatea „călărețului". Primul tip, cu călăreț de 10 mg, are scara cu zero la mijloc, iar celălalt, cu călăreț de 5 mg, are scara cu zero la extremitatea stîngă. In probleme, aceste două tipuri de balanțe sînt denumite prescurtat „balanță cu zero la mijloc" și respectiv „balanță cu zero la stînga".

fără sarcină „punctul 0 (zero)", dacă deviațiile acului sînt egale cu:

spre stînga — 17,3 și 16,9;

spre dreapta — 4,4; 4,8 și 5,2.

34. La compararea deviațiilor acului unei balanțe fără sarcină s-au obținut următoarele date:

Observația **I** — 4,6; 16,6; 4,9;

Observația **II** — 5,4; 15,2; 5,8.

Să se determine constanța indicațiilor balanței.

35. Deviațiile acului unei balanțe la echilibrarea unei substanțe cu greutăți de 2,3150 g reprezintă: 15,7; 7,0; 15,3, iar la echilibrarea cu greutăți de 2,3140 g: 14,8; 3,0; 14,2.

Să se determine: a) sensibilitatea balanței și b) valoarea unei diviziuni a scării de-a lungul căreia se mișcă acul.

36. Valoarea unei diviziuni a scării gradate este egală cu 0,4 mg, iar diferența dintre suprasarcină și subsarcină reprezintă 1,2 mg. Să se determine diferența dintre punctele medii de oscilație a acului balanței la suprasarcină și subsarcină.

37. Punctul 0 (zero) al unei balanțe fără sarcină este egal cu 9,8. La echilibrarea unui creuzet cu greutăți de 8,413 g, punctul de echilibru este egal cu 8,9, iar la 8,414 g, cu 11,3. Să se calculeze greutatea creuzetului cu o exactitate pînă la zecimi de miligrame.

38. Un creuzet a fost echilibrat cu greutăți de 9,4678 g. La verificarea călărețului s-a constatat că greutatea lui este egală cu 0,0080 g și nu cu 0,0100 g. Să se determine greutatea reală a creuzetului.

39. Punctul 0 (zero) al unei balanțe fără sarcină este egal cu 10,3. Punînd călărețul pe a doua diviziune la dreapta de zero, (balanța cu zero la mijloc), punctul de echilibru este egal cu 16,3. Să se determine: a) sensibilitatea balanței și b) valoarea unei diviziuni a scării de-a lungul căreia se mișcă acul.

40. Greutatea unui creuzet pe talerul din stînga al balanței este egală cu 5,4672 g, iar pe cel din dreapta, cu 5,4664 g. Care este greutatea reală a creuzetului?

41. Lungimea brațului drept al pîrghiei unei balanțe este egală cu 75,94 mm, iar a celui stîng este 76,00 mm. Un creuzet așezat pe talerul din dreapta cîntărește 8,3124 g. Să se determine greutatea reală a creuzetului.

42. La cîntărirea (pe o balanță cu zero la mijloc) unui creuzet cu o greutate de 9,9937 g pe talerul din dreapta al ba-

lanței s-a pus o greutate de 10 g. La ce diviziune a pîrghiei la stînga de zero trebuie pus călărețul pentru a echilibra creuzetul?

43. La o balanță cu zero la mijloc s-a cîntărit un creuzet. 5,37 g puse pe talerul din dreapta al balanței arată o suprasarcină, iar 5,35 g o subsarcină. La o sarcină de 5,37 g, călărețul fiind la diviziunea 8,4 la stînga de zero, se stabilește echilibrul. Ce greutate are creuzetul?

44. Pentru cîntărirea unui creuzet pe o balanță cu zero la mijloc, pe talerul din dreapta s-au pus 7,64 g, iar călărețul a fost așezat la diviziunea 7,0 la stînga de zero. In acest caz se obține o suprasarcină cu punctul de echilibru egal cu 11,6, iar atunci cînd călărețul se găsește la diviziunea 8,0, o subsarcină cu punct de echilibru la 9,2. Punctul 0 al balanței fără sarcină este egal cu 9,8. Să se determine greutatea creuzetului.

45. La echilibrarea unui creuzet cu greutăți de 9,436 g, punctul de echilibru este egal cu 9,4. Sensibilitatea balanței este de 2,5 diviziuni/mg. Punctul 0 al balanței fără sarcină este egal cu 10,3. Să se determine greutatea creuzetului.

46. Punctul 0 al unei balanțe fără sarcină este egal cu 9,6. La echilibrarea unui creuzet cu 6,44 g și dacă călărețul se găsește la diviziunea 6,0, punctul de echilibru este egal cu 10,3. O diviziune pe scara balanței reprezintă 0,3 mg. Să se determine greutatea creuzetului.

47. La echilibrarea unui creuzet, pus pe talerul din stînga al unei balanțe, deviațiile acului reprezintă: 7,2; 13,6; 7,4. Dacă creuzetul se trece însă pe talerul din dreapta, iar greutățile pe cel din stînga, deviațiile acului reprezintă: 6,1; 14,0; 6,3.

In cazul al doilea, greutatea creuzetului este mai mare cu 0,30 mg. Punctul 0 al balanței fără sarcină este egal cu 10,1. Sensibilitatea balanței este de 2,5 diviziuni/mg. Să se determine: a) valoarea unei diviziuni a scării și b) inegalitatea brațelor în miligrame.

48. De pe pîrghia unei balanțe cu punctul 0 la stînga, s-a scos din greșală călărețul și balanța a fost echilibrată cu o greutate de reglare. Pe această balanță s-a cîntărit un creuzet cu greutăți în valoare totală de 8,4536 g, (greutatea călărețului este de 5 mg). Să se determine: a) greutatea reală a creuzetului și b) la ce diviziune trebuie așezat un călăreț cu greutatea de 10 mg în locul călărețului de 5 mg, pentru a echilibra creuzetul.

49. O balanță cu punctul 0 la stînga a fost echilibrată, ca de obicei, cu un călăreț de 5 mg. Ce greutate va arăta un călăreț de 10 mg pentru fiecare diviziune întreagă a pîrghiei de la semnul 0 la 10?

Datele se vor scrie sub forma unei tabele.

50. O balanță cu punctul 0 la stînga a fost echilibrată cu un călăreț de 5 mg. Acest călăreț a fost scos și în locul lui a fost așezat un călăreț de 10 mg. La ce diviziune trebuie așezat călărețul: a) pentru ca el să arate o greutate de 10 mg și b) pentru ca balanța să se găsească în echilibru?

51. Conform certificatului anexat la o cutie cu greutăți, greutățile au următoarele corecții față de masa lor nominală:

Greutatea nominală a greutăților, g	Corecția, mg	Greutatea nominală a greutăților, g	Corecția, mg
100	+ 0,7	500	− 0,07
50	± 0,0	200	− 0,06
20	+ 0,6	100 (I)	+ 0,12
10 (I)	+ 0,4	100 (II)	+ 0,18
10 (II)	+ 0,5	50	+ 0,24
5	+ 0,4	20	+ 0,09
2 (I)	+ 0,2	10 (I)	+ 0,09
2 (II)	+ 0,2	10 (II)	+ 0,01
1	+ 0,3	10 (III)	+ 0,04
		Călărețul I	+ 0,04
		Călărețul II	− 0,08

Greutatea creuzetului cîntărit cu aceste greutăți și cu călărețul *II* a fost egală cu 8,7775 g. Să se determine corecția pentru stabilirea greutății reale a creuzetului.

52. Valoarea unei diviziuni a scării gradate este egală cu 0,3 mg. Punctul de echilibru se determină cu o exactitate de 1 diviziune. Să se determine eroarea relativă cînd se cîntăresc: a) 300 mg; b) 100 mg; c) 30 mg.

53. Care este cantitatea cea mai mică de substanță ce poate fi cîntărită la o balanță analitică, a cărei scară gradată are diviziuni de 0,3⁰/₀, eroarea relativă admisibilă a cîntăririi fiind de cel mult 0,3⁰/₀, (punctul de echilibru se face cu o exactitate de $\frac{1}{2}$ diviziune)?

54. Greutatea unei substanțe la o microbalanță este egală cu 4,00 mg. Valoarea unei diviziuni a scării gradate este egală cu 0,01 mg. Să se calculeze ce eroare se poate admite dacă punctul de echilibru a fost determinat cu o precizie de 1 diviziune a scării.

Reducerea greutății la vid

Pentru a reduce greutatea unui corp cîntărit în aer la greutatea lui în vid, se aplică legea lui Archimede, adică: un corp cufundat într-un gaz, prin analogie cu un corp cufundat într-un lichid, pierde din greutatea sa, atît cît cîntărește gazul dislocuit.

Atunci cînd se reduce la vid greutatea unui corp cîntărit în aer, trebuie să se țină seama de următoarele:

a) dacă volumul greutăților este egal cu volumul corpului cîntărit, greutatea acestuia din urmă este egală atît în aer, cît și într-un spațiu lipsit de aer;

b) dacă volumul greutăților este mai mic decît volumul corpului cîntărit, greutatea acestuia este mai mică în aer decît într-un spațiu lipsit de aer;

c) dacă volumul greutăților este mai mare decît volumul corpului cîntărit, greutatea acestuia este mai mare în aer decît într-un spațiu lipsit de aer.

Prin urmare, pentru a determina greutatea unui corp în vid, este necesar să se stabilească diferența dintre greutatea aerului dislocuit de greutăți și greutatea aerului dislocuit de corpul cîntărit.

Problemele din acest capitol se rezolvă cu ajutorul ecuației:

$$P=P_a+(V-V_1)d_a=P_a+\left(\frac{P_a}{d}-\frac{P_a}{d_p}\right)d_a,$$

unde: P — greutatea corpului în vid;

P_a — greutatea corpului în aer;

d_a — densitatea aerului (depinde de presiune, temperatură și umiditate); la 20°C și 760 mm densitatea aerului uscat este 0,0012 g/ml;

d — densitatea corpului;

d_p — densitatea metalului din care sînt confecționate greutățile;

V — volumul corpului;

V_1 — volumul greutăților.

Practic, pentru analizele gravimetrice obișnuite, corecțiile pentru pierderea greutății în aer nu sînt mari.

Greutățile mici se verifică de obicei cu greutățile mai mari de alamă (sau platină), comparînd greutatea lor în aer. In

acest caz, la calcularea corecției pentru greutatea în aer, practic pentru toate greutățile se ia densitatea alamei (sau a platinei).

PROBLEME

55. Un precipitat de AgCl la 20°C și 760 mm cîntărește 0,5125 g; greutatea creuzetului este 9,3246 g. Greutățile sînt de platină, densitatea platinei este 21,2; densitatea AgCl este 5,56, iar densitatea materialului creuzetului 2,36. Să se determine greutatea reală (greutatea în vid) a creuzetului cu precipitat.

56. Să se determine greutatea reală a unei probe cîntărite de $BaSO_4$ dacă greutatea ei în aer la 20°C și 760 mm este egală cu 0,3347 g, iar densitatea $BaSO_4$ este egală cu 4,5. Greutățile sînt de aluminiu, cu densitatea 2,63.

57. Greutatea reală a unui precipitat de Fe_2O_3 este egală cu 0,6421. Să se determine greutatea lui aparentă. Densitatea Fe_2O_3 este egală cu 5,1. Greutățile sînt de aluminiu, cu densitatea 2,63.

58. O fiolă de cîntărire cu capacitatea de 30 ml, după uscare în termostat, a fost închisă cu un dop șlefuit și răcită în exsicator. Temperatura fiolei și deci și a aerului din ea, a fost egală, în momentul închiderii, cu 25 °C, iar temperatura aerului în dulăpiorul balanței a fost de 20 °C. Să se determine eroarea la determinarea greutății fiolei, provocată de faptul că ea a fost închisă înainte de vreme.

59. S-au cîntărit cu greutăți de alamă 15,0000 g platină. Să se determine greutatea platinei într-un spațiu lipsit de aer, dacă densitatea este egală cu 21,2, densitatea aerului cu 1,2 g/l, iar densitatea alamei cu 8,4.

60. O substanță cu un volum de 3,4 ml a fost cîntărită cu greutăți de alamă și s-a găsit o greutate egală cu 28,5600 g. Să se determine greutatea acestei substanțe, într-un spațiu lipsit de aer.

61. O bucată de aur cîntărită în aer cu greutăți de alamă cîntărește 25,2000 g. Care este greutatea ei într-un spațiu lipsit de aer?

62. O substanță care ocupă un volum de 1,8 ml cîntărește în aer 14,3784 g. Densitatea metalului din care sînt confecționate greutățile este de trei ori mai mică decît densitatea substanței. Să se determine greutatea substanței într-un spațiu lipsit de aer.

63. O bucată de aluminiu a fost cîntărită cu greutăți de platină și s-a găsit o greutate egală cu 13,5100 g. Să se deter-

mine greutatea acestei bucăţi de aluminiu într-un spaţiu lipsit de aer.

64. Să se găsească greutăţile a două creuzete într-un spaţiu lipsit de aer — unul din aur (densitatea 19,3) şi altul din aluminiu (densitatea 2,63). La cîntărire cu greutăţi din alamă în aer la 20 °C, fiecare creuzet cîntăreşte 15,0000 g.

65. Greutatea în aer a unei substanţe, cîntărită cu greutăţi de alamă este egală cu 14,9654 g. Volumul acestei substanţe este de 2 cm³. Să se găsească greutatea ei într-un spaţiu lipsit de aer.

66. Să se găsească conţinutul procentual real de Cl^- în sarea de bucătărie, ţinîndu-se seama de corecţiile pentru pierderea în greutate la aer, atît la luarea probei pentru analiză, cît şi la cîntărirea precipitatului de AgCl, obţinut în cursul analizei. Fără aceste corecţii, conţinutul de Cl^- găsit este egal cu 60,02%.

Cîntărirea lor s-a făcut cu greutăţi de aluminiu. Densităţile: Al — 2,63; NaCl — 2,1; AgCl—5,56.

Formula de calcul cu ajutorul căreia s-a calculat conţinutul procentual de Cl^- este:

$$\%Cl^- = \frac{\text{greutatea AgCl} \cdot 0,2474 \cdot 100}{\text{proba cîntărită}}$$

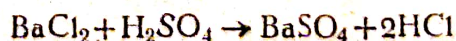
unde 0,2474 este raportul dintre greutatea atomică a clorului şi greutatea moleculară a clorurii de argint.

2. CALCUL IN ANALIZA GRAVIMETRICĂ

Calculul greutăţii şi al procentului de substanţă analizată

Calculul greutăţii şi al procentului de substanţă analizată se face în analiza gravimetrică după ecuaţiile reacţiilor de formare a precipitatului, care trebuie să aibă după calcinare (sau uscare) o greutate constantă. Un astfel de precipitat se numeşte *„formă de cîntărire"*.

De exemplu, dacă trebuie să se calculeze conţinutul de bariu într-o soluţie de clorură de bariu după greutatea precipitatului calcinat de $BaSO_4$, obţinut la precipitarea Ba^{++} cu acid sulfuric, se scrie ecuaţia reacţiei:



$$BaCl_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4 + 2HCl$$

şi se face calculul stoechiometric respectiv.



Fie greutatea precipitatului de $BaSO_4$ egală cu 0,6206 g. Atunci, pe baza acestei ecuații:

233,4 g (1 mol) $BaSO_4$ conțin 137,4 g (1 atom-g) Ba^{++}

0,6206 g „ „ x g Ba^{++}

De unde

$$x = \frac{137,4 \cdot 0,6206}{233,4} = 0,3653\ Ba^{++} \qquad (1)$$

ceea ce corespunde conținutului de bariu în soluția de cercetat.

De obicei, nu se cere să se găsească greutatea unui element oarecare în substanța de cercetat, ci conținutul său raportat, procentual.

In acest scop, se ia o anumită cantitate din substanță, se află greutatea elementului determinat, după procedeul arătat mai sus, și se exprimă în procente față de greutatea probei luate. De exemplu, cînd cantitatea de bariu calculată mai sus (0,3653 g) a fost găsită în 0,6531 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, conținutul procentual de bariu din această probă se calculează cu ajutorul următoarei proporții:

0,6531 g clorură de bariu conțin 0,3653 g Ba^{++}

100 g „ „ „ „ x Ba^{++}

De aici:

$$x = \frac{0,3653 \cdot 100}{0,6531} = 55,92\%\ Ba^{++} \qquad (2)$$

Acesta este conținutul procentual de Ba^{++} în substanța cîntărită, deci și în întreaga substanță analizată.

Calculele (1) și (2) se reprezintă mai rațional sub forma unei singure expresii:

$$\%Ba^{++} = \frac{137,4 \cdot 0,6206 \cdot 100}{233,4 \cdot 0,6531} = 55,92\%\ ^{1)}.$$

---

[1]) In sarea $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ conținutul de Ba^{++} calculat teoretic este egal cu:

$$\frac{137,4 \cdot 100}{244,3} = 56,22\%.$$

In exemplul dat s-a luat evident o sare impurificată (sau umedă): totodată se presupune că aceste impurități sint *indiferente* pentru analiza dată, adică în condițiile analizei ele nu dau un precipitat analog și nu influențează greutatea lui. Astfel, o impuritate dintr-o sare oarecare de calciu ar denatura rezultatul analizei, deoarece pe lingă $BaSO_4$, precipitatul format ar conține și $CaSO_4$. Pe de altă parte, o impuritate ca clorura de sodiu nu influențează, în exemplul dat, compoziția precipitatului și calculul rezultatului analizei, fiind indiferentă.

Asemenea calcule stoechiometrice sînt, în general, baza tuturor determinărilor cantitative gravimetrice.

Rezultatele analizei cantitative pot fi exprimate în mod diferit: calculul se face fie în raport cu elementele (Cu, Fe, P, C, etc.) fie cu ioni (Ca^{++}, Mg^{++}, HCO_3^-, PO_4^{3-}, etc.), fie cu oxizii elementelor (SiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3 etc.), fie cu alți compuși (săruri etc).

Mai jos sînt date exemple de exprimare a rezultatelor analizei.

1. Analiza unui aliaj metalic

%	Cu	Zn	Fe	Mn	Al	Sn	Pb
	59,20	38,06	1,06	0,66	0,45	0,52	0,03
%	Ni	Sb	As	S	P	Si	
	0,02	0,0002	0,0002	0,0003	0,001	0,02	

2. Analiza apei naturale

mg 1	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-
	61,1	13,7	19,0	3,5	219,6	46,5	17,9

3. Analiza unei roci

%	SiO_2	Fe_2O_3	FeO	Al_2O_3	TiO_2	CaO	MgO
	59,26	4,20	1,17	11,62	0,88	7,21	3,40
%	Na_2O	K_2O	MnO	S_{total}	pierderi din calcinare		Total
	0,59	3,18	0,10	0,06	8,91		100,58

67. Intr-o soluţie care conţine ioni Cl^-, de exemplu intr-o soluţie de clorură de potasiu, clorul a fost precipitat sub formă de AgCl. După uscare greutatea precipitatului a fost egală cu 0,1562 g. Să se scrie ecuaţia reacţiei şi să se calculeze conţinutul de Cl^- (în greutate) din soluţie.

68. Intr-o soluţie care conţine ioni Ag^+, de exemplu intr-o soluţie de azotat de argint, s-a precipitat argintul sub formă de AgCl. Greutatea acesteia, după uscare, a fost egală cu 0,4206 g. Să se calculeze conţinutul de Ag^+ în soluţie.

69. Intr-o soluţie de bromură de sodiu s-a precipitat bromul sub formă de AgBr. După uscare, greutatea precipitatului a fost egală cu 0,2510 g. Să se calculeze conţinutul de NaBr în soluţie.

70. Intr-o soluţie de clorură de magneziu, s-a precipitat magneziul sub formă de $MgNH_4PO_4$. După calcinare greutatea precipitatului de $Mg_2P_2O_7$ obţinut a fost egală cu 0,1113 g. Să se scrie ecuaţia reacţiei şi să se calculeze conţinutul Mg^{2+} în soluţie.

71. Intr-o soluţie de sulfat feric, s-a precipitat fierul cu amoniac sub formă de hidroxid feric $Fe(OH)_3$ [1]) şi s-a calcinat. Greutatea precipitatului calcinat de Fe_2O_3 a fost egală cu 0,3288 g. Să se scrie ecuaţia reacţiilor şi să se calculeze: a) conţinutul de Fe^{3+} în soluţie şi b) conţinutul de $Fe_2(SO_4)_3$ în soluţie.

72. Intr-o soluţie de sulfat feros $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, fierul bivalent a fost oxidat cu acid azotic pînă la fier trivalent, apoi precipitat sub formă de hidroxid feric şi calcinat. Greutatea precipitatului calcinat de Fe_2O_3 a fost egală cu 0,2662 g. Să se scrie ecuaţiile reacţiilor şi să se calculeze conţinutul în soluţia iniţială: a) Fe^{2+} şi b) $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.

73. Pentru analiza unei soluţii de sulfat de aluminiu, s-a luat 50 ml din această soluţie şi s-a precipitat ionul SO_4^{2-} sub formă de $BaSO_4$. Greutatea $BaSO_4$ s-a găsit că este egală cu 0,2640 g. Să se calculeze cîte grame conţine un litru de soluţie: a) de SO_4^{2-} şi b) de sulfat de aluminiu, raportîndu-se la sarea hidratată $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$.

74. In 200 ml soluţie de fluorură de sodiu, s-a precipitat fluorul, prin tratare cu $Pb(NO_3)_2$ şi KCl, sub formă de floroclorură de plumb, PbClFe.

---

[1]) Mai exact, compoziţia precipitatului este $xFe_2O_3 \cdot yH_2O$.

Să se calculeze la 1 litru soluție conținutul; a) de fluor și b) de fluorură de sodiu, dacă greutatea precipitatului de PbClFe uscat a fost egală cu 0,3069 g.

75. O soluție de $KClO_3$ a fost tratată cu acid sulfuros pentru reducerea ClO_3^- pînă la Cl^-, Cl^- a fost precipitat prin adăugarea unui exces de $AgNO_3$. Precipitatul de AgCl obținut a cîntărit după uscare 0,2442 g. Să se scrie ecuația reacțiilor și să se calculeze conținutul de $KClO_3$ din soluție [1]).

76. O soluție de sulfat de cupru s-a tratat cu tiocianat de potasiu în prezența unui reducător - acidul sulfuros. După uscare, greutatea precipitatului de CuCNS obținut a fost egală cu 0,2058 g. Să se scrie ecuația reacției și să se calculeze cîte grame de sulfat de cupru, raportat la sarea pentahidrată $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, conținea soluția.

77. Pentru determinarea cantitativă a tiosulfatului de sodiu, conținut într-o soluție, acesta a fost oxidat pînă la sulfat, care a fost apoi precipitat sub formă de $BaSO_4$. Să se calculeze cît tiosulfat de sodiu, raportat la sarea hidratată $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, conținea cantitatea de soluție luată, dacă greutatea precipitatului calcinat de $BaSO_4$ a fost egală cu 0,3062 g.

78. O soluție de iodură de potasiu a fost tratată cu clorură de paladiu pentru precipitarea iodului. Precipitatul de PdJ_2 a fost calcinat într-un curent de hidrogen, fiind redus pînă la paladiu metalic. Să se calculeze conținutul de KJ în soluția inițială, dacă greutatea paladiului metalic a fost egală cu 0,2345 g.

79. Un precipitat conținînd SiO_2, Al_2O_3 și Fe_2O_3 [2]) a fost tratat cu un amestec de acid fluorhidric și acid sulfuric pentru îndepărtarea SiO_2: precipitatul a pierdut în greutate 0,2607 g. Să se scrie ecuația reacției și să se calculeze cantitatea de siliciu din precipitatul inițial.

80. Din 2,851 g strujitură de fontă, după tratarea corespunzătoare, s-au obținut 0,0824 g precipitat calcinat de SiO_2. Să se calculeze conținutul procentual de siliciu din fonta analizată.

81. Din 0,2466 aliaj de argint, după tratarea corespunzătoare, s-au obținut 0,2675 g precipitat de AgCl. Să se calculeze conținutul procentual al argintului în aliaj.

---

[1]) Ca și în alte probleme, aci se subînțelege că impuritățile pe care le poate conține sarea analizată sînt indiferente (vezi nota din pag. 27).

[2]) Un astfel de precipitat se obține, de exemplu, la determinarea bioxidului de siliciu în silicații care, pe lîngă siliciu, mai conțin aluminiu și fier.

82. Din 1,086 g de oțel special, după dizolvarea și tratarea soluției cu reactivul lui Ciugaiev, nichelul a fost precipitat sub formă de nichel-dimetilglioximă [1]). Precipitatul uscat a cîntărit 0,2135 g. Să se calculeze conținutul procentual de nichel în oțelul analizat (formula nichel-dimetilglioximei este $NiC_8H_{14}O_4N_4$).

83. Din 2,051 g strujitură de oțel, s-a obținut după tratarea corespunzătoare, 0,1898 g precipitat calcinat de WO_3. Să se calculeze conținutul procentual de wolfram în oțelul analizat.

84. Să se calculeze conținutul procentual de Na_2O dintr-un silicat, dacă la analiza unei probe de 0,6805 g s-au obținut 0,1455 g uranil-acetat de zinc și sodiu, cu compoziția $NaZn(UO_2)_3 \cdot (C_2H_3O_2)_9 \cdot 6H_2O$.

85. La analiza unei probe de 1,096 g granit s-au obținut 0,0198 g precipitat calcinat de $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$. Să se calculeze conținutul procentual al fosforului și P_2O_5 în această probă.

86. La analiza unei probe de 0,1112 g apatit s-au obținut 0,9926 g precipitat de $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$. Să se calculeze conținutul procentual de fosfor și P_2O_5 în această probă.

87. Pentru analiza unei fonte asupra conținutului de sulf, s-au luat 5,904 g fontă și s-au tratat în modul următor: s-a dizolvat în acid clorhidric, apoi hidrogenul sulfurat, degajat din sulfura de fier a fost îndepărtat prin distilare și absorbit dintr-o soluție de sare de cadmiu, apoi CdS a fost tratat cu o soluție de $CuSO_4$ în exces, iar precipitatul de CuS obținut a fost calcinat. S-au obținut 0,0732 g, precipitat calcinat de CuO. Să se calculeze conținutul procentual de sulf din fontă.

88. Din 0,5210 g calcar, după dizolvare, după precipitările respective și după calcinare, s-au obținut 0,2218 g CaO și 0,0146 g $Mg_2P_2O_7$. Să se calculeze conținutul procentual de $CaCO_3$ și $MgCO_3$ în calcarul analizat.

Aci se presupune că tot calciul și tot magneziul erau sub formă de carbonați. In realitate, o parte din aceste elemente se puteau găsi sub formă de silicați, etc. (vezi și problema următoare).

89. Pentru determinarea conținutului de $MgCO_3$ și $CaCO_3$ în dolomit s-au analizat două probe: în prima s-a determinat

---

[1]) Reactivul dimetilglioximă $(CH_3C : NOH)_2$ pentru precipitarea nichelului a fost preparat și propus pentru prima dată de L. A. Ciugaiev (1873—1922) în 1905.

Descoperirea acestui reactiv a pus bazele folosirii reactivilor organici în chimia analitică.

MgO şi CaO, iar în a doua, pierderea în greutate prin calcinare (pierderi prin calcinare, vezi nota 2, din pag. 33). S-a găsit:

$MgO - 19{,}60\%$; $CaO - 29{,}60\%$;

pierderi prin calcinare — $44{,}10\%$.

Admiţînd că pierderea în greutate prin calcinare s-a produs prin volatilizarea bioxidului de carbon din carbonaţii de magneziu şi calciu, să se calculeze în ce măsură concordă rezultatele analizei celor două probe.

90. Din 0,8325 g alamă, formată numai din cupru, staniu şi zinc, s-au obţinut la analiză 0,6728 g $CuCNS$ şi 0,0423 g SnO_2. Să se calculeze compoziţia procentuală a alamei analizate.

91. 0,2103 g sulfură de potasiu au fost dizolvate în apă, pentru analiză; după oxidarea K_2S pînă la K_2SO_4, soluţia a fost tratată cu $BaCl_2$ în exces. După calcinare, precipitatul format de $BaSO_4$ cîntăreşte 0,3452 g. Să se calculeze conţinutul procentual de K_2S din substanţa analizată.

92. In 0,1341 g clorură de potasiu, impurificată cu clorură de sodiu, s-a determinat conţinutul de potasiu prin precipitarea sub formă de $KClO_4$, a cărui greutate a fost egală cu 0,2206 g. Să se calculeze conţinutul procentual de KCl din clorura de potasiu analizată.

93. Pentru analiza stibinei Sb_2S_3 s-au cîntărit 0,1872 g substanţă. După tratarea corespunzătoare, tot sulful a fost trecut în SO_4^{2-} care a fost determinat sub formă de $BaSO_4$; greutatea acestuia din urmă a fost egală cu 0,3243 g. Să se calculeze conţinutul procentual de Sb_2S_3 în proba de stibină analizată.

94. Din 0,2690 g alaun de aluminiu şi potasiu, s-au obţinut după tratarea corespunzătoare, 0,2584 g $BaSO_4$. Să se calculeze conţinutul procentual de $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ în proba de alaun analizată.

95. Pentru determinarea conţinutului procentual de $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$ în sarea lui Mohr s-au calcinat 1,126 g din această sare şi s-au obţinut 0,2108 g Fe_2O_3. Să se calculeze conţinutul procentual căutat.

96. Pentru analiza clorurii de bariu $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ care nu conţine nici o altă umiditate înafară de apa de hidratare (apa de cristalizare), s-au cîntărit 0,5078 g substanţă. După îndepărtarea apei de hidratare printr-o calcinare cu precauţiune, proba a pierdut din greutate 0,0742 g; să se calculeze conţinutul procentual de $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ în clorură de bariu analizată.

97. Pentru determinarea cobaltului s-a cîntărit 0,8385 g dintr-un oțel special și după tratarea corespunzătoare cobaltul a fost precipitat cu α-nitrozo-β-naftol [1]), precipitatul a fost calcinat și s-au obținut 0,1422 g oxid cobalto-cobaltic Co_3O_4 („forma de cîntărire"). Apoi, pentru verificarea analizei, precipitatul de Co_3O_4 a fost calcinat suplimentar într-un curent de hidrogen și cobaltul metalic format a fost cîntărit, obținîndu-se 0,1032 g. Să se calculeze: a) conținutul procentual de cobalt din oțel după prima determinare; b) idem după a doua determinare; și c) diferența procentuală între aceste două determinări.

98. Din 1,586 g minereu de fier, pentru determinarea conținutului de fosfor, s-a obținut prin tratări corespunzătoare un precipitat de $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$, care după uscare a cîntărit 0,4386 g. Pentru verificare, acest precipitat a fost calcinat, greutatea precipitatului de $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$ fiind egală cu 0,4173. Care este conținutul de fosfor din minereu?

99. La analiza a 0,4620 g pirită (FeS_2) s-au obținut 1,774 g $BaSO_4$. La analiza paralelă a unei a doua probe de aceeași pirită cu greutatea de 0,4224 g s-a obținut 1,617 g $BaSO_4$. Care este conținutul mediu de sulf din pirită?

100. Pentru determinarea conținutului de apă higroscopică dintr-o probă de clorură de sodiu, într-un creuzet cîntărit s-a luat o probă cîntărită care a fost uscată pînă la greutatea constantă. Să se calculeze conținutul procentual de apă higroscopică după următoarele date (în g):

greutatea creuzetului 9,0005;
greutatea creuzetului cu substanță cîntărită 9,4211;
greutatea creuzetului după uscare . . . . 9,4132.

101. Intr-un creuzet de platină cu greutatea de 18,0671 g, s-a cîntărit o probă de argilă pentru determinarea pierderilor prin calcinare [2]) și a apei higroscopice. Apoi la analiză s-au obținut următoarele date (în g):

---

[1]) Reactivul α-nitrozo-β-naftol $C_{10}H_6NO \cdot OH$ pentru precipitarea cobaltului a fost preparat și propus pentru prima dată, în 1885, de M. A. Ilinski (1856–1941).

[2]) La calcinare se volatilizează apa higroscopică, apa de hidratare (chimic legată), CO_2 din carbonați, impuritățile organice și cîteva alte substanțe, de exemplu SO_3 din impuritățile de sulfați, cîteva cloruri, etc. La calcularea pierderilor prin calcinare sau, după cum se denumesc pe scurt p. p. c., apa higroscopică se exclude de obicei din pierderea totală în greutate care se produce la calcinarea probei umede sau proba se usucă în prealabil la 105–110° C. Pierderile prin calcinare se calculează de obicei în procente față de greutatea substanței gata uscate (absolut uscate) (vezi pag. 50).

greutatea creuzetului cu proba cîntărită 19,0533;
greutatea creuzetului cu proba după uscare la 105°C . 19,0341;
greutatea creuzetului cu proba după calcinare . . . . . . 18,9853.

Să se calculeze: a) conținutul procentual de apă higroscopică din argilă și b) procentul de pierderi prin calcinare.

102. Să se calculeze procentul de pierderi prin calcinare a o probă de ciment, după următoarele date (în g):

greutatea creuzetului 9,0646;
greutatea creuzetului cu o probă cîntărită de ciment, absolut uscată 9,9461;
greutatea creuzetului cu proba după calcinare . . . . . . 9,9376.

103. Pentru determinarea conținutului de SiO_2 dintr-un silicat s-au cîntărit 0,4870 g silicat s-a obținut un precipitat calcinat de SiO_2 și creuzetul cu precipitatul s-a cîntărit. Deoarece precipitatul de SiO_2 putea fi impurificat cu o cantitate apreciabilă de sesquioxizi [1]), el a fost tratat cu un amestec de acid fluorhidric și acid sulfuric. SiO_4 s-a volatilizat sub formă de SiF_4 și in creuzet au rămas numai sesquioxizii. Apoi creuzetul s-a calcinat și cîntărit din nou. Să se calculeze conținutul procentual real de SiO_2 din silicat după următoarele date (în g):

greutatea creuzetului cu precipitat calcinat înainte de tratarea cu amestecul de acid fluorhidric și acid sulfuric 9,5271;
greutatea creuzetului cu precipitat după tratarea cu amestecul de acid fluorhidric și acid sulfuric . . . . 9,2210.

104. Să se calculeze conținutul procentual de a) SiO_2 și b) sesquioxizi într-un silicat după următoarele date (în g):

silicat cîntărit 0,6310;
greutatea creuzetului I gol (în care s-a determinat SiO_2) 9,1506;
greutatea creuzetului I cu precipitat calcinat de SiO_2, impurificat cu sesquioxizi 9,4080;
greutatea creuzetului I după tratarea cu $HF+H_2SO_4$ . . . 9,1561;
greutatea creuzetului II gol (în care s-au determinat sesquioxizii) 9,2316;
greutatea creuzetului II cu precipitatul calcinat [2]) de R_2O_3 9,4410.

---

[1]) Astfel se numesc oxizii Al_2O_3 și Fe_2O_3 (la un atom de metal ei conțin un atom și jumătate „sesqui" de oxigen). În condițiile analizei, împreună cu sesquioxizii precipită și TiO_2, ZrO_2, P_2O_5 și cîțiva alți oxizi care prin compoziția lor nu sînt „sesquioxizi". În mod convențional, întregul precipitat se numește „suma sesquioxizilor" și se notează cu R_2O_3. După mersul analizei unui silicat, precipitatul de SiO_2 este de obicei impurificat cu o oarecare cantitate de sesquioxizi.

[2]) Sesquioxizii se cîntăresc adeseori în același creuzet în care s-a tratat cu acid fluorhidric precipitatul de SiO_2.



105. Intr-o soluție de sulfat de potasiu pur s-au găsit 0,1470 g SO_4^{2-}. In aceeaşi soluție s-a determinat K^+, care a fost precipitat şi cîntărit sub formă de $KClO_4$. Care trebuie să fie greutatea precipitatului $KClO_4$?

106. Intr-o soluție de sulfat de potasiu, impurificat cu o substanță necunoscută, s-a determinat conținutul de K^+ şi SO_4^{2-} obținîndu-se 0,4241 g $KClO_4$ şi 0,3537 g $BaSO_4$. Care este substanța care impurifică sarea analizată? Substanța este un alt sulfat care dă un exces de ioni SO_4^{2-} sau o altă sare de potasiu care dă un exces de ioni K^+?

107. Avem o soluție de molibdat de amoniu pur. In 200 ml din această soluție molibdenul a fost precipitat sub formă de $PbMoO_4$, a cărui greutate a fost egală cu 0,7350 g. In 200 ml dintr-o altă probă a aceleiaşi soluții a fost precipitat NH_4^+ sub formă de $(NH_4)_2PtCl_6$. Care trebuie să fie greutatea precipitatului de cloro-platinat de amoniu uscat?

108. Intr-o probă de sulfură de sodiu impurificată cu impurități indiferente s-au găsit 58,56% Na. Cîte procente de S^{2-} trebuie să se găsească în această probă de sulfură de sodiu?

109. Intr-o probă de blendă (Zn, Fe) S[1]) s-au găsit 61,30 % Zn şi 4,40 % Fe. Să se calculeze cîte procente de sulf trebuie să se găsească în aceeaşi probă?

110. Pentru determinarea bioxidului de siliciu solubil (liber) într-o rocă, s-a preparat un extract alcalin şi în acest extract s-a găsit 1,22 % SiO_2 şi, înafară de aceasta 0,81 % Al_2O_3. Ţinînd seama că împreună cu bioxidul de siliciu liber a trecut în extract şi bioxidul de siliciu legat de oxidul de aluminiu sub formă de caolin $2SiO_2 \cdot Al_2O_3$, să se calculeze conținutul procentual de bioxid de siliciu liber în roca analizată.

111. Analiza unei ape de rîu a arătat următorul conținut de cationi şi anioni (în %):

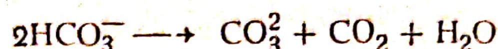
Ca^{++}	0,0061	HCO_3^-	0,0219
Mg^{++}	0,0014	SO_4^{2-}	0,0046
Na^+	0,0025	Cl^-	0,0017

Greutatea substanței uscate — 0,0382 %

[1]) Formula (Zn, Fe) S arată că în blendă o parte din zinc este înlocuită izomorf cu fier, adică blenda este constituită parcă dintr-un amestec de ZnS şi FeS.

Pentru verificarea analizei s-a determinat într-o probă separată conținutul de substanță uscată prin evaporare și uscare la 105° și s-a găsit un conținut de substanță uscată de 0,0277 %.

Ținînd seama că la uscare se produce o pierdere de substanță uscată în urma descompunerii ionului de bicarbonat după reacția:



$$2HCO_3^- \longrightarrow CO_3^{2-} + CO_2 + H_2O$$

să se calculeze în ce măsură concordă rezultatele celor două determinări.

112. Intr-o zgură care conține oxid feros și oxid feric, s-a determinat conținutul total de fier [1]) și într-o probă separată, conținutul de oxid feros [2]), obținîndu-se următoarele date (în %):

conținut total de fier	2,58;
conținut de oxid feros	1,26.

Să se calculeze conținutul procentual de oxid feric din zgură.

113. Să se calculeze conținutul total de fier dintr-o zgură dacă se știe că ea conține 1,26 % oxid feros și 2,29 % oxid feric.

114. Să se calculeze conținutul total de fier dintr-o zgură dacă se știe că ea conține (în %):

oxid feros	0,85;
oxid feric	2,36;
fier metalic	0,16.

115. Intr-o zgură care conține oxid feros, oxid feric și fier metalic s-a găsit în diferite probe cîntărite (în %):

oxid feros	0,82;
fier metalic	0,25;
conținutul total de fier	2,68.

Să se calculeze după aceste date conținutul de oxid feric din zgură.

116. La analiza unui minereu de cupru care conține cupru nativ și cuprit (Cu_2O), s-a procedat în modul următor: 94,00 g minereu au fost mărunțite și cernute printr-o sită: prin sită au trecut 84,77 g, iar 9,23 g au rămas pe ea. La analiză s-a constatat că reziduul pe sită conține 93,20 % cupru, iar pulberea trecută prin sită 20,38 % cupru. Să se găsească conținutul procentual de cupru din minereu.

---

[1]) Conținutul total de fier se determină după oxidarea fierului bivalent precipitînd tot fierul trivalent cu amoniac.

[2]) Conținutul de oxid feros din zgură poate fi determinat printr-o metodă volumetrică.

117. La determinarea oxidului de magneziu dintr-un ciment, după dizolvarea probei cîntărite și precipitarea calciului s-a obținut 250 ml soluție. In 100 ml din această soluție s-a precipitat Mg^{2+} sub formă de $MgNH_4PO_4$. Să se calculeze conținutul procentual de oxid de magneziu din ciment, dacă greutatea probei inițiale a fost egală cu 1,861 g, iar greutatea precipitatului de $Mg_2P_2O_7$ după calcinare – 0,2516 g.

118. Pentru analiza unei zguri s-au luat 0,9868 g și după precipitarea SiO_2 s-a adus volumul filtratului la 250 ml; apoi din această soluție s-a luat cu o pipetă 100 ml și s-a precipitat Al^{3+} sub formă de $AlPO_4$. Să se calculeze conținutul procentual de Al_2O_3 din zgură, dacă greutatea precipitatului de $AlPO_4$ calcinat a fost egală cu 0,0205 g.

119. Din 0,2415 g amestec de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ și $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, conținînd impurități indiferente, s-au obținut după tratarea corespunzătoare, 0,1362 g $BaSO_4$ și 0,1129 g $Mg_2P_2O_7$. Să se calculeze, în acest amestec, onținutul procentual de: a) $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ și b) $MgCl_2 \cdot 6H_2O$.

120. Din 0,2415 g amestec de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ și $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, conținînd impurități indiferente, s-au obținut, după tratarea corespunzătoare, 0,1235 g AgCl și 0,1129 g $Mg_2P_2O_7$. Să se calculeze în acest amestec conținutul procentual de: a) $MgSO_4$ $7H_2O$ și b) $MgCl_2 \cdot 6H_2O$.

121. Din 1,286 g silicat s-au separat clorurile de sodiu și potasiu cu o greutate totală de 0,1204 g. Apoi în acest amestec s-a determinat clorul, a cărui greutate a fost egală cu 0,0636 g. Să se calculeze conținutul procentual al sumei oxizilor de sodiu și potasiu în silicat (vezi și problema 160).

122. Din 1,055 g silicat s-au separat sulfații anhidri de sodiu și litiu, a căror greutate a fost egală cu 0,1608 g. Apoi în amestecul acestor săruri s-a determinat conținutul de SO_4^{2-} care a fost găsit egal cu 0,1285 g. Să se calculeze conținutul procentual al oxizilor de sodiu și litiu din silicat.

123. La analiza unei probe de 0,8064 g silicat s-au obținut 0,1133 g amestec de cloruri de sodiu și potasiu. In acest amestec s-a determinat apoi separat potasiul sub formă de K_2PtCl_6, precipitatul de cloro-platinat de potasiu cîntărind 0,3055g. Să se calculeze conținutul procentual de K_2O și Na_2O în silicat.

124. La analiza unei probe de 0,8617 g silicat s-a obținut un amestec de cloruri de sodiu și potasiu cu greutatea de 0,2156 g. Din acest amestec a fost precipitat apoi K^+ sub formă de $KClO_4$, a cărui greutate s-a găsit egală cu 0,3112 g. Să se calculeze conținutul procentual de K_2O și Na_2O în silicat.

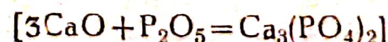
125. La analiza unei probe de 2,350 g ferosiliciu s-au obținut 0,0763 g precipitat format din TiO_2 și ZrO_2. Apoi, după separarea titanului, zirconiul a fost precipitat sub formă de ZrP_2O_7 a cărui greutate s-a găsit egală cu 0,0939 g. Să se calculeze conținutul procentual de: a) titan și b) zirconiu din mostra de ferosiliciu analizată.

126. La determinarea oxidului de aluminiu într-un minereu de fier, dacă aluminiul este precipitat sub formă de $AlPO_4$ odată cu el precipită și fosfații de titan ($Ti_2P_2O_9$) și zirconiu (ZrP_2O_7). Să se calculeze coținutul procentual de Al_2O_3 din minereu, dacă din 0,2430 g minereu s-au obținut 0,2512 g precipitat de fosfați de aluminiu, titan și zirconiu și la analiza ulterioară a minereului, s-au găsit 2,40% Ti și 0,050% Zr.

Exprimarea rezultatelor analizei în conținut de oxizi

Rezultatele analizei mineralelor care conțin oxigen se exprimă în conținutul de oxizi ai elementelor.

De obicei nu se fac calcule speciale pentru exprimarea rezultatelor analizei în oxizi, deoarece după mersul analizei, multe elemente se cîntăresc tocmai sub formă de oxizi. Astfel, calciul se cîntărește de obicei sub formă de CaO, aluminiul sub formă de Al_2O_3, siliciul sub formă de SiO_2 etc. Dacă elementul se cîntărește însă sub forma vreunui alt compus, analiza se exprimă în conținut de oxizi. De exemplu, fosforul se cîntărește de obicei sub formă de $Mg_2P_2O_7$ și se exprimă în oxid P_2O_5. După cum se vede, în acest caz, nu se face o determinare directă a oxigenului; se determină numai restul elementelor. De exemplu, la analiza fosforitului $Ca_3(PO_4)_2$ se determină numai calciul și fosforul și rezultatul analizei se exprimă sub forma sumei oxizilor acestor elemente (CaO și P_2O_5). Totodată, întreg conținutul de oxigen se împarte între aceste elemente



$$[3CaO + P_2O_5 = Ca_3(PO_4)_2]$$

și deci, suma totală a rezultatului analizei trebuie să fie egală (sau apropiată) cu 100%.[1])

---

[1]) Exprimarea compoziției mineralelor ce conțin oxigen sub formă de oxizi are o și origine istorică. Potrivit concepțiilor inițiale (teoria dualistă), sărurile erau reprezentate tocmai sub formă de combinații a două feluri de oxizi — un oxid bazic și un oxid acid. De exemplu, soda era scrisă sub forma $Na_2O \cdot CO_2$, sulfatul de sodiu sub forma $Na_2O \cdot SO_3$, fosfatul de calciu sub forma $3CaO \cdot P_2O_5$ etc.

Se ivesc dificultăţi în cazurile cînd se analizează un mineral care conţine şi săruri ale acizilor neoxigenaţi ca de exemplu, apatitul $Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaFCl$. In acest mineral, numai o parte din calciu este legat de oxigen $[Ca_3(PO_4)_2 = 3CaO + P_2O_5]$, restul fiind legat de clor şi fluor (CaFCl). In acest caz se procedează în modul următor. Tot calciul se exprimă şi sub formă de oxid CaO, rezultatul analizei se dă sub forma conţinutului procentual de CaO, P_2O_5, F şi Cl. Dar în acest caz, suma analizei va fi mai mare de 100%, deoarece, în ea va intra un exces de oxigen într-o proporţie echivalentă clorului şi fluorului; de aceea din suma totală a analizei se scade cantitatea suplimentară de oxigen.

Vom lămuri aceasta prin următorul calcul. Să presupunem că apatitul analizat nu conţine impurităţi şi compoziţia lui corespunde formulei $Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaFCl$. Să prezentăm această formulă sub forma $3CaO \cdot P_2O_5 \cdot CaFCl$. Dacă la calculul analizei tot conţinutul de calciu (adică toţi cei patru atomi de Ca^{2+} din fiecare moleculă) se exprimă în întregime sub formă de CaO, la însumarea tuturor componentelor analizei se va lua mai mult oxigen decît rezultă din formula şi totalul va fi mai mare decît 100%.

$$\% CaO = \frac{4CaO}{Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaFCl} \cdot 100 = 55{,}42$$

$$\% P_2O_5 = \frac{P_2O_5}{Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaFCl} \cdot 100 = 35{,}08$$

$$\% F = \frac{F}{Ca_3(FO_4)_2 \cdot CaFCl} \cdot 100 = 4{,}70$$

$$\% Cl = \frac{Cl}{Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaFCl} \cdot 100 = 8{,}76$$

Total . . . . = 103,96

Cantitatea suplimentară de oxigen (pe seama clorului şi fluorului) trebuie scăzută. Să calculăm această cantitate.

Cantitatea de oxigen echivalentă fluorului (la %) este:

$$x_1 = 4{,}70 \frac{O}{2F} = 1{,}98;$$

cantitatea de oxigen echivalentă clorului (%) este:

$$x_2 = 8{,}76 \frac{O}{2Cl} = 1{,}98$$

Total = 3,96

In felul acesta rezultatul analizei este egal cu $103{,}96 - 3{,}96 = 100\%$.

Calculele date mai sus s-au făcut sub ipoteza că totalul obținut ste egal cu exact 100%. Trebuie să avem însă în vedere că la însumarea rezultatelor analizei mineralelor și rocilor complexe, totalul obținut nu este decît rare ori egal cu 100%. De obicei totalul analizei este ceva mai mare, iar uneori mai mic decît 100%. Abaterile de la 100% nu trebuie să fie apreciabile, chiar dacă se determină un mare număr de componenți. De exemplu, la analiza unui mineral se determină pînă la 20 componenți: SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, FeO, TiO_2, ZrO_2, MnO, MgO, CaO, Na_2O, K_2O, P_2O_5, SO_3, H_2O, CO_2, Cl, F, etc; în acest caz, se admite ca totalul să varieze între limitele 99,50 — 100,75%. Analiza care dă în total un conținut mai mic de 100% este mai puțin sigură decît analiza cu un total de peste 100%, deoarece în primul caz se poate admite că determinarea conținutului vreunui component a fost cu totul omisă.

Această precizie în executarea analizelor complicate poate fi atinsă în prezent datorită dezvoltării tehnicei de laborator, perfecționării balanțelor, aparatelor de măsură, etc. Ca exemplu clasic de determinări analitice din trecutul îndepărtat, executate cu o precizie remarcabilă, vom menționa cercetările asupra minereurilor de platină și a reziduurilor platinice, efectuate între 1840—1850 de prof. K. Klaus (1796—1864) de la universitatea din Kazan. Iată una din numeroasele sale analize (cităm din lucrarea sa „Cercetarea chimică a reziduurilor minereului platinic din Ural", publicată în Analele științifice ale universității din Kazan, în 1844).

„Rezultatele analizei minereului din Blagodatkaia Gora:

In 100 părți se găsesc:

Platină	85,97	Fier	6,54
Rodiu	0,96	Cupru	0,86
Paladiu	0,75	Rest	1,68
Osmiu	0,54	Total	98,70
Iridiu	0,98	Pierderi	1,30
Calcar	0,42	Total	100,00 "

Așadar, această analiză complicată a fost făcută cu o eroare de numai 1,30%. Este uimitoare arta experimentală a lui Klaus.

După cum se știe, aceste cercetări l-au adus pe Klaus la descoperirea unui nou element și anume ruteniul, numit de el astfel în cinstea Rusiei (de la — Ruthenia — numele latinesc al rusiei).

PROBLEME

127. Să se scrie formulele mineralelor date mai jos, care exprimă compoziția lor sub formă de oxizi:

1) albit $NaAlSi_3O_8$;

2) beril $Be_3Al_2(SiO_3)_6$;

3) turcoază $CuAl_6(OH)_8(PO_4)_4 \cdot 5H_2O$;

4) datolit $HCaBSiO_5$;

5) mendeleevit $Ca_2(Ti, U)_2(Nb, Ta)_2O_{11}$[1];

6) riebekit $Na_2Fe^{3+}{}^{+}Fe_3^{2+}Si_8O_{22}(OH)_2$.

128. La analiza unei probe de 0,2140 g fosforit $Ca_3(PO_4)_2$ s-au obținut:

CaO	0,1161 g;
$Mg_2P_2O_7$	0,1536 g.

Să se calculeze și să se însumeze rezultatul analizei, exprimîndu-l în conținut procentual de oxizi.

129. Din 0,9012 g argilă s-au obținut la analiză 0,5850 g SiO_2, 0,2459 g sesquioxizi (Al_2O_3 și Fe_2O_3), 0,0380 g CaO, 0,0290 g $Mg_2P_2O_7$, 0,0052 g apă higroscopică și 0,0215 g pierderi prin calcinare. Să se calculeze și să se însumeze rezultatul analizei argilei, exprimîndu-l în conținut procentual al oxizilor respectivi,

130. La analiza unui apatit, în 0,7810 g s-au găsit 0,4328 g CaO, 0,2740 g P_2O_5, 0,0684 g Cl și 0,0366 g F.

I. Să se calculeze și să se însumeze compoziția procentuală a apatitei, exprimînd conținutul de calciu si fosfor în oxizi.

II. Care este compoziția mineralogică a apatitei, adică conținutul procentual de $Ca_3(PO_4)_2$, $CaCl_2$ și CaF_2?

131. La analiza topazului $[Al(F,OH)_2]_2SiO_4$ s-au obținut următoarele date cu privire la compoziția lui (în %):

SiO_2	33,00
Al_2O_3	54,05
F	4,95
H_2O	10,51

Să se însumeze rezultatul analizei topazului. (Topazul este ortosilicatul bazic de aluminiu, în care hidroxilul a fost substituit parțial cu fluor).

132. Să se găsească compoziția procentuală a următoarelor minerale:

1) sodalit $3NaAlSiO_4 \cdot NaCl$;

2) fluoro-apatit $(CaF)Ca_4(PO_4)_3$;

3) piromorfit $(PbCl)Pb_4(PO_4)_3$;

4) helvin $3(Mn, Fe)BeSiO_4 \cdot MnS$;

5) kurskit $2Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2 \cdot CaCO_3$.

---

[1]) Vezi nota din pag. 35

Exprimarea rezultatelor analizei în echivalenți-miligram și echivalenți-procente

La analiza apelor naturale, a solurilor, etc., rezultatele analizei se exprimă de multe ori în *echivalenți-miligram-ioni* și în *echivalenți-procente*.

Pentru exprimarea rezultatelor unei analize în echivalenți-miligram la litru, cantitatea de miligrame de cation sau anion găsită într-un litru se împarte la greutatea echivalentă respectivă.

De exemplu, la analiza unei ape s-a găsit că ea conține 61,1 mg/l Ca^{2+}. Deoarece 1 mval $Ca^{2+} = \frac{40,08}{2} = 20,04$ mg, avem:

$$\text{conținutul de } Ca^{2+} = \frac{61,1}{20,04} = 3,05 \text{ mval.}$$

Acest mod de exprimare a rezultatelor analizei dă o idee mai sugestivă despre compoziția cantitativă a apei analizate.

Să presupunem, de exemplu, că la analiza unei ape s-au găsit 9,97 mg Mg^{2+} și 39,5 mg SO_4^{2-} (la litru). Dacă se exprimă în mvali aceste cantități, se constată că:

$$\text{conținutul de } Mg^{2+} = \frac{9,97}{12,16} = 0,822 \text{ mval/l};$$

și tot așa

$$\text{conținutul de } SO_4^{2-} = \frac{39,5}{48,03} = 0,822 \text{ mval/l.}$$

In felul acesta, din date care nu exprimă conținutul relativ de Mg^{2+} și SO_4^{2-}, după transformare a devenit evident că, cantitățile acestor ioni în apă sînt echivalente.

Acest mod de exprimare a rezultatelor analizei permite să se verifice într-o oarecare măsură exactitatea cu care ea a fost efectuată, deoarece suma echivalenților-miligram de cationi trebuie să fie, evident, egală cu suma echivalenților-miligram de anioni. Metoda se aplică în general la *verificările* analizei *prin calcul*. Verificarea prin calcul constă în aceea că se compară datele numerice obținute pentru unii componenți, cu datele numerice obținute pentru alți componenți care se găsesc între ei într-o anumită relație și, determinînd exactitatea cu care aceste date corespund unele altora, se verifică analiza.

In cazul de față se compară sumele echivalenților-miligram de anioni cu echivalenții-miligram de cationi.

Se consideră că analiza a fost executată bine, dacă diferența dintre suma cationilor și suma anionilor variază în limite

pînă la 1%. Şi în cazul unei diferenţe mergînd pînă la 2—3%, analiza se consideră practic satisfăcătoare.

Procentul de diferenţă (eroarea) se calculează după următoarea formulă:

$$x = \frac{\Sigma_a - \Sigma_c}{\Sigma_a + \Sigma_c} \cdot 100.$$

unde:

Σ_a este suma anionilor; şi

Σ_c — suma cationilor în echivalenţi-miligram.

Totodată, acest procedeu ne dă posibilitatea de a calcula conţinutul unui ion oarecare, fără determinarea lui analitică directă, şi anume prin diferenţa dintre suma găsită a echivalenţilor-miligram de anioni şi suma echivalenţilor-miligram de cationi. De obicei, în felul acesta se calculează conţinutul de sodiu.

Exemplu. Suma echivalenţilor-miligram de anioni într-o probă de apă este egală cu 8,60 mval/l, iar suma echivalenţilor-miligram de cationi Ca^{2+}, Mg^{2+} şi K^{+} este egală cu 6,10 mval/l

Inafară de aceasta, în apă se mai găsesc şi cationi Na^{+} care nu au fost determinaţi. Conţinutul lor se calculează prin diferenţă. El este egal cu 8,60—6,10=2,50 mval/l.

Pentru a calcula cantitatea de Na^{+} se înmulţeşte numărul echivalenţi-miligram găsit cu 23,0 (greutatea echivalentă a Na^{+}). In tabela rezumativă a analizei se arată că Na^{+} a fost calculat „prin diferenţă". De multe ori se calculează „prin diferenţă" suma $Na^{+}+K^{+}$. In acest caz, se înmulţeşte numărul de echivalenţi-miligram cu 23,0, obţinîndu-se o cantitate ceva mai scăzută de metale alcaline, deoarece greutatea echivalentă a K^{+} este mai mare decît aceea a Na^{+}. Se arată însă, în tabelă, că suma $Na^{+}+K^{+}$ a fost calculată prin diferenţă, şi exprimată în Na^{+}. De altfel, în unele cazuri, cînd conţinutul aproximativ de K^{+} este cunoscut şi nu este mare, se stabileşte un coeficient empiric pentru transformarea echivalenţilor-miligram de metale alcaline în miligrame, de exemplu se înmulţeşte cu 24,0 sau 25,0, etc.

Rezultatul analizelor de ape precum şi de extracte de sol, etc., se exprimă în procente — echivalent — miligram.

Această exprimare constă în aceea că numărul găsit de echivalenţi-miligram din fiecare ion se exprimă în procente faţă de suma lor totală. Să admitem că suma echivalenţilor-miligram ai tuturor ionilor (cationi şi anioni) în proba de apă

analizată este egală cu 17,20, iar Ca^{2+} s-a găsit 4,56 mval, atunci un procent echivalent de Ca^{2+} reprezintă:

$$\frac{4{,}56}{17{,}20} \cdot 100 = 26{,}51\%$$ [1]).

Făcînd toate transformările arătate, se centralizează rezultatele analizei într-o tabelă generală.

Exemplu. La analiza unei ape naturale s-a găsit (în mg/l):

HCO_3^- 325,7;
SO_4^{2-} 72,0;
Cl^- 62,4
Ca^{2+} 91,4
Mg^{2+} 18,7
Na^+ şi K^+ . . . . nu s-a determinat.

Să se alcătuiască o tabelă rezumativă a analizei.

Rezolvare: Cantităţile în greutate (mg/l) se transformă în echivalenţi-miligram. Se calculează prin diferenţă numărul de echivalenţi-miligram de $Na^+ + K^+$. Cantitatea găsită de $Na^+ + K^+$ se exprimă în greutate. Se exprimă numărul de echivalenţi-miligram din fiecare ion în procente din cantitatea lor totală.

Ca rezultat se obţine următoarea tabelă rezumativă a analizei:

	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$Na^+ + K^+$ prin diferenţă exprimată în Na^+
mg/l	325,7	72,0	62,4	91,4	18,7	57,5 I)
mval/l	5,34	1,50	1,76	4,56	1,54	2,50 II)
% mval . . .	31,05	8,72	10,23 III)	26,51	8,95	14,54 III)

Observaţii:

I) S-a calculat după ce s-a obţinut prin diferenţă numărul 2,50 (prin înmulţire cu 23,0).

II) Numărul 2,50 s-a calculat prin diferenţă (5,34 + 1,50 + 1,76) − (4,56 + 1,54).

III) Suma mval-% a anionilor şi suma % mval a cationilor sînt egale, cu cîte 50%.

---

1) Uneori echivalent-procentele se calculează nu faţă de suma tuturor ionilor ci faţă de suma cationilor sau suma anionilor.

133. La analiza a 100 ml apă naturală s-a găsit următorul conţinut de cationi şi anioni (în g):

Ca^{2+} . . . . 0,4080 ;
Mg^{2+} . . . . . . 0,1339 ;
Na^{+} . . . . 0,2070 ;
K^{+} . . . . 0,0586 ;
SO_4^{2-} . . . . . . 0,9990 ;
Cl^{-} . . . . 0,3763 ;
HCO_3^{-} . . . . . . 0,6322 .

Să se exprime rezultatul analizei în mval/l şi să se calculeze eroarea procentuală a analizei.

134. Analiza unei ape naturale a dat următoarele rezultate (în mg/l):

SiO_2 [1] . . . . 18 ;
Fe_2O_3 . . . . 0,4 ;
Ca^{2+} . . . . 36 ;
Mg^{2+} . . . . 10 ;
Na^{+} . . . . 4,6 ;
K^{+} . . . . 0,8 ;
HCO_3^{-} . . . . 144 ;
SO_4^{2-} . . . . 10 ;
Cl^{-} . . . . 13 ;
NO_3^{-} . . . . 0,8.

Să se calculeze: a) suma conţinutului cationilor şi separat a anionilor în echivalenţi-miligram la litru [1]) şi b) eroarea procentuală a analizei.

135. Analiza unei ape de rîu a dat următoarele rezultate (mg/l):

Ca^{2+} . . . . 61,1 ;
Mg^{2+} . . . . 13,7 ;
HCO_3^{-} . . . . 219,6 ;
SO_4^{2-} . . . . 46,5 ;
Cl^{-} . . . . 17,9.

---

[1]) Bioxidul de siliciu şi oxidul de fier se găsesc în apă în stare coloidală şi nu intră în suma ionilor.

Pe lingă aceasta, apa mai conține ioni Na^+ care n-au fost determinați direct. Care este conținutul de ioni Na^+ în proba de apă analizată?

136. In mai multe analize de extracte apoase ale unor probe de soluri, în care s-au determinat CO_3^{2-}, HCO_3^-, SO_4^{2-}, Cl^-, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na, una din analize a dat următoarele rezultate centralizate în tabela generală:

	CO_3^{2-}	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+
%	—	0,0610	0,0768	0,0461	0,0210	0,0060	0,0725

Să se efectueze verificarea acestei analize prin calcul.

137. Pentru analiza părții solubile în apă a unei probe de sol, s-a făcut un extract apos din această probă, găsindu-se în el:

	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}
%	0,1159	0,0144	0,0213	0,0040	0,0006
mval/100 g	1,90	0,30	0,60	0,20	0,05

	$Na^+ + K^+$ prin diferență, exprimat în Na^+	R_2O_3	SiO_2	Reziduu uscat
%	0,0586	0,0250	0,0120	0,2026
mval/100 g	2,55	—	—	—

Reziduul uscat s-a determinat prin uscare la 170°. Na^+ și K^+ s-au determinat prin diferență, exprimîndu-se în Na^+. Apoi s-a verificat analiza prin calcul, comparînd conținutul total de substanțe uscate ($HCO_3^- + Cl^- + SO_4^{2-} + Ca^{2+} + Mg^{2+} + Na^+ + R_2O_3 + SiO_2$) cu reziduul uscat găsit efectiv (pentru

metoda verificării prin calcul, vezi problema 111). Deoarece verificarea a arătat că rezultatul analizei nu a fost satisfăcător, s-a făcut o verificare analitică a analizei în urma căreia s-a identificat în extract un conţinut apreciabil de ioni K^+ şi anume 0,0215%.

.Ce rezultat a arătat verificarea prin calcul a analizei? Să se corecteze rezultatul analizei, ţinînd seama de prezenţa ionilor K^+ în extract, iar Na^+ să se calculeze prin diferenţă.

138. Analiza unui extract apos al unei probe de sol a dat următoarele rezultate (în %):

HCO_3^-	0,1352	Ca^{2+}	0,0068
SO_4^{2-}	0,4320	Mg^{2+}	0,0057
Cl^-	0,0160	$N^+ + K^+$	nu s-a determinat.

Să se exprime rezultatele analizei în echivalenţi-miligram la 100 g şi în procente-echivalent-miligram. Să se întocmească o tabelă rezumativă a analizei.

Exprimarea rezultatelor analizei în conţinut de săruri

Avînd rezultatele analizei sub forma conţinutului de oxizi (de exemplu analiza unei roci) sau sub forma conţinutului de cationi şi anioni (de exemplu analiza apelor naturale, a extractelor apoase de sol), de multe ori aceste date se exprimă în săruri. Astfel, de exemplu, dacă analiza unei roci este exprimată în oxizi CaO, MgO, SO_3, R_2O_3, SiO_2, ea poate fi exprimată şi în săruri: $CaSO_4$, $CaCO_3$, $MgSO_4$, $MgCO_3$. Tot astfel, dacă analiza unui extract apos de sol este exprimată în conţinut de cationi Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, K^+ şi de anioni CO_3^{2-}, HCO_3^-, SO_4^{2-}, Cl^- —, ea poate fi exprimată şi în conţinut de săruri: $Ca(HCO_3)_2$, $CaSO_4$, $MgSO_4$, $MgCl_2$, $NaCl$, Na_2CO_3.

In multe cazuri, exprimarea rezultatelor unor analize sub forma compoziţiei în săruri este necesară. Astfel de exemplu, la analiza rocilor dolomitice care conţin CaO, MgO, SO_3, CO_2, cîteodată este necesar să se calculeze procentul de dolomitizare, adică raportul dintre conţinutul procentual de dolomită ($MgCO_3 \cdot CaCO_3$) şi conţinutul total de carbonaţi. Pentru aceasta trebuie să se cunoască conţinutul de săruri $MgCO_3$ şi $CaCO_3$ în rocă.

Pentru caracterizarea cîtorva soluri, are importanţă conţinutul de gips $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ şi în acest caz, conţinutul de CaO

și SO_3 găsit prin analiză se exprimă în conținut de $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ etc. In analizele de ape naturale, se exprimă de asemenea uneori cationii, și anionii, în săruri.

Exemplu. La analiza unui extract clorhidric al unei probe de sol s-a găsit (în $^0/_0$ față de rocă):

CaO	7,59	SO_2	5,61
MgO	2,20	CO_2	5,20

(CO_2 s-a determinat printr-o probă cîntărită separat).

Să se exprime aceste date ale analizei, în conținut de săruri.

Rezolvare: In proba de sol se puteau găsi următoarele săruri: $CaSO_4$, $CaCO_3$, $MgCO_3$. Să admitem că prezența $MgSO_4$ în extract este exclusă.

Vom calcula conținutul fiecăreia din aceste săruri.

Conținutul de $CaSO_4$ este determinat de conținutul de SO_3. El este egal cu:

$$\frac{5{,}61 \cdot CaSO_4}{SO_3} = 9{,}54\,^0/_0.$$

Se calculează cantitatea de CaO legat sub formă de $CaSO_4$; ea este egală cu:

$$\frac{9{,}54 \cdot CaO}{CaSO_4} \quad \text{sau} \quad \frac{5{,}61 \cdot CaO}{SO_3} \quad \text{sau} \quad 9{,}54 - 5{,}61 = 3{,}93\,^0/_0.$$

Restul de CaO este legat, evident, sub formă de $CaCO_3$. Se calculează această cantitate de CaO. Ea este egală cu

$$7{,}59 - 3{,}93 = 3{,}66\,^0/_0.$$

Conținutul de $CaCO_3$ este determinat de această cantitate de CaO:

$$\frac{3{,}66 \cdot CaCO_3}{CaO} = 6{,}53\,^0/_0.$$

Se calculează cantitatea de CO_2 legat sub formă de $CaCO_3$; ea este egală cu:

$$\frac{6{,}53 \cdot CO_2}{CaCO_3} \quad \text{sau} \quad \frac{3{,}66 \cdot CO_2}{CaO} \quad \text{sau} \quad 6{,}53 - 3{,}66 = 2{,}87\,^0/_0.$$

Restul de CO_2 este legat, evident, sub formă de $MgCO_3$. El este egal cu $5{,}20 - 2{,}87 = 2{,}33\,^0/_0$.

Conținutul de $MgCO_3$ este determinat de această cantitate de CO_2:

$$\frac{2,33 \cdot MgCO_3}{CO_2} = 4,47\ \%.$$

Apoi este necesar să se facă o verificare prin calcul a transformărilor și în general a întregii analize după conținutul de MgO:

$$\frac{4,47 \cdot MgO}{MgCO_3} = 2,14\ \%.$$

Dacă calculul a arătat un conținut de MgO mult diferit de cel găsit (2,20), aceasta ar fi un indiciu că analiza (sau exprimarea în săruri) a fost făcută greșit. Totuși, trebuie avut în vedere că eroarea s-a putut produce nu numai din cauza determinării greșite a MgO, ci și din cauza determinării greșite a altor componenți ai solului. O oarecare diferență a putut fi provocată de trecerea în extract a MgO și CaO din silicați.

PROBLEME

139. Intr-un extract clorhidric dintr-o rocă, conținînd gips $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, calcit $CaCO_3$ și magnezit $MgCO_3$, s-a găsit (în % față de rocă):

CaO . . .	4,82	R_2O_3 . . .	1,00	SO_3 . . .	0,24
MgO . . .	4,60	CO_2 . . .	8,65[1]	SiO . . .	0,82

Să se exprime rezultatul analizei în sărurile respective.

140. Intr-un extract clorhidric al unei probe de sol s-a găsit (în % față de rocă):

CaO . . .	6,14	SO_3 . . .	1,17
MgO . . .	4,16	CO_2 . . .	6,76[1]

Să se calculeze compoziția în săruri a acestui extract.

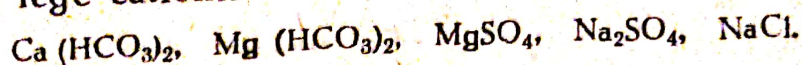
Să se efectueze verificarea analizei prin calcul.

141. Analiza unei ape naturale a dat următoarele rezultate (în mval/l):

Ca^{2+}	3,05	HCO_3^-	3,60
Mg^{2+}	1,13	SO_4^{2-}	0,97
Na^+	0,90	Cl^-	0,51

[1]) CO_2 s-a determinat dintr-o probă cîntărită separat.

Să se găsească compoziţia în săruri a acestei probe de apă. Să se lege cationii în următoarea ordine:


$Ca(HCO_3)_2$, $Mg(HCO_3)_2$, $MgSO_4$, Na_2SO_4, $NaCl$.

Raportarea la substanţa uscată

In calculul analizelor de minereuri, silicaţi şi în general de diferite materiale tehnice care conţin umiditate exterioară sau apă higroscopică[1]), adeseori rezultatul analizei se raportează la substanţa uscată.

Se numeşte *substanţă uscată* (sau substanţă *absolut uscată*), suma tuturor componenţilor produsului, fără umiditate exterioară şi apă higroscopică. Ea poate fi obţinută prin îndepărtarea umidităţii exterioare şi a apei higroscopice în urma uscării materialului, pînă la greutatea constantă, de obicei la temperatura de 105—110°C.

Raportarea rezultatului analizei la substanţa uscată (sau absolut uscată) constă în aceea că conţinutul diferiţilor componenţi ai materialului analizat se exprimă în procente nu faţă de întreaga probă, ci faţă de substanţa uscată din această probă.

Exemplu. La analiza sulfatului (sulfatul de sodiu tehnic) s-au obţinut următoarele date (în %):

Na_2SO_4	87,56;
$NaCl$	1,14;
H_2O	11,30.
Total	100,00%

Să se raporteze rezultatul analizei la substanţa uscată (11,30% H_2O reprezintă suma umidităţii higroscopice şi exterioare).

R e z o l v a r e: Conţinutul total de substanţă uscată în sulfat este egal cu 100,00—11,30=88,70%. Conţinutul procentual al diferiţilor componenţi în substanţa uscată reprezintă:

$$\% \ Na_2SO_4 = \frac{87,56 \cdot 100}{88,70} = 98,71$$

$$\% \ NaCl = \frac{1,14 \cdot 100}{88,70} = 1,29$$

$$\text{Total} = 100,00\%$$

[1]) Se numeşte *higroscopică*, umiditatea adsorbită de un corp din aerul înconjurător. La pipăit, un astfel de corp poate părea uscat. Excesul de umiditate pe care îl conţine substanţa înafară de apa higroscopică, se numeşte umiditate *exterioară*, iar substanţa se numeşte substanţă *umedă*. Prin uscare în aer, la temperatură obişnuită, umiditatea exterioară poate fi îndepărtată şi substanţ devine uscată la aer; ea conţine numai apă higroscopică. Aceasta din urmă se îndepărtează la temperatură mai ridicată şi anume la 105—110°C.

Prin raportarea la substanța uscată, toate datele analizei s-au modificat deci în următorul raport:

$$\frac{100,00}{88,70}$$

Nu este greu de observat că același rezultat ar fi fost obținut, dacă s-ar fi analizat o probă de sulfat, uscată în prealabil (la 105—110°C).

Raportarea rezultatului analizei la substanța uscată dă o imagine mai clară asupra compoziției chimice a materialului de analizat, deoarece conținutul de apă higroscopică (deci cu atît mai mult conținutul de umiditate exterioară) poate varia în diferite limite, în funcție de temperatură și umiditatea aerului, cît și în funcție de alte cauze. Conținutul de apă higroscopică variază chiar în funcție de gradul de mărunțire al probei, de pregătirea ei pentru analiză (de exemplu, cu cît o probă este mai fin divizată, cu atît ea poate absorbi mai multă umiditate din aer). De aceea, raportarea la substanța uscată permite să se compare diferite probe ale aceluiași material, dacă ele conțin cantități diferite de umiditate, cît și rezultatele diferitelor determinări ale uneia și aceleiași probe.

Exemplu: Au fost analizate două probe de minereu de plumb. In prima probă s-a găsit 1,56% umiditate și 24,2% plumb In proba a doua s-a găsit 0,58% umiditate și 24,26% plumb. Cum se poate compara aceste probe?

Pentru aceasta trebuie să se raporteze în ambele probe conținutul de plumb la substanța uscată.

In prima probă avem:

$$\frac{24,02 \cdot 100}{100-1,56} = 24,40\% \text{ plumb.}$$

In proba a doua avem:

$$\frac{24,26 \cdot 100}{100-0,58} = 24,40\% \text{ plumb.}$$

De aici se poate spune că în ceea ce privește conținutul de plumb, ambele probe sînt identice (ele diferă numai prin conținutul de umiditate).

Adeseori, trebuie să se rezolve și problema inversă și anume: după datele analizei pentru substanța uscată, se cere să se raporteze la substanța uscată în aer cu un anumit conținut de apă higroscopică. Și în acest caz, conținuturile tuturor componenților variază în aceleași proporții.

Uneori, pentru calcule tehnice, raportarea la substanța uscată poate să nu fie făcută pentru întreaga analiză, ci numai pentru unii componenți ai substanței.

Analog cu raportarea la substanța uscată se face raportarea la substanța *fără cenușă*, (de exemplu la huilă) la substanța *degresată* (de exemplu pentru produsele animale și vegetale), la substanța arsă (fără CO_2) etc.

PROBLEME

142. La analiza unui silicat s-au obținut următoarele date (în %):

SiO_2	53,91	MgO	0,47
Al_2O_3	30,48	K_2O	2,11
Fe_2O_3	0,88	p. p. c.[1]	7,80
TiO_2	0,74	H_2O	3,08
CaO	0,53	Total	100,00%

Să se raporteze compoziția procentuală a silicatului (sau conținutul procentual al cîtorva din componenții săi) la substanța uscată.

143. Compoziția chimică a unei probe de magnezit uscată la aer este următoarea (în %):

MgO	40,16	Fe_2O_3	0,01
CaO	0,36	p. p. c.	53,18
SiO_2	0,08	H_2O	6,74
		Total	100,53 %

Să se raporteze compoziția procentuală a magnezitului (sau conținutul procentual al cîtorva din componenții săi) la substanța uscată.

144. Pentru analiza unei probe de silicat s-au luat 0,8644 g substanță uscată la aer, și s-a constatat că ea conține (în g):

SiO_2 . . . . 0,4311, R_2O_3 . . . . 0,2506.

Ceilalți componenți nu s-au determinat.

Intr-o altă probă a acestui silicat s-a determinat separat conținutul de umiditate care s-a găsit egal cu 2,45%. Să se calculeze conținutul procentual de SiO_2 și R_2O_3 în proba de silicat dată, raportat la substanța uscată.

145. 1,012 g argilă uscată la aer prin calcinare a pierdut din greutate 0,0868 g care reprezintă apa higroscopică și pier-

---

[1]) p. p. c. — pierderi prin calcinare (vezi pag. 33). Conținutul de apă higroscopică nu intră de obicei în această mărime.

deri prin calcinare. Intr-o altă probă cîntărită din aceeaşi argilă s-a determinat separat conţinutul de apă higroscopică care s-a găsit egal că 2,36%. Să se calculeze pierderile prin calcinare, şi să se raporteze la substanţa uscată.

146. O cantitate cîntărită de argilă uscată la aer, a pierdut din greutate prin uscare la 105°, 2,36%. Apoi această probă uscată a fost calcinată, pierzînd din greutate 8,27%.

Să se calculeze (în %): a) pierderile prin calcinare, raportate la substanţa absolut uscată; b) pierderile prin calcinare, raportate la substanţa uscată în aer; c) pierderile totale care s-ar produce la calcinarea probei uscate la aer.

147. In 0,9870 g gips uscat la aer, conţinînd impurităţi indiferente, s-a găsit prin uscare 0,0114 g umiditate higroscopică, iar prin calcinare ulterioară încă 0,2036 g apă de hidratare. Să se calculeze conţinutul procentual de $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ în proba analizată, raportat la substanţa uscată.

148. 0,5268 g silicat, uscat la aer, a pierdut în greutate 0,0109 g prin uscare la 105°. O altă cantitate, din acelaşi silicat, uscat la aer, în greutate de 0,4085 g a pierdut prin calcinare 0,0214 g. Să se calculeze: a) conţinutul procentual de apă higroscopică în silicat şi b) pierderile prin calcinare, raportate la substanţa absolut uscată.

149. La analiza a două probe de minereu de cupru, conţinutul de Cu s-a găsit egal în prima probă cu 16,35%, iar în cealaltă cu 16,09%. Ambele probe au fost luate din acelaşi minereu şi deosebirea dinte rezultatele analizei se datoreşte faptului că analiza primei probe a fost făcută cu o substanţă absolut uscată, iar a celei de a doua cu o substanţă conţinînd apă higroscopică. Care a fost conţinutul de umiditate higroscopică în proba a doua?

150. S-au analizat două probe de minereu de zinc. In prima probă care conţinea 1,50% în umiditate, s-au găsit 45,30% zinc. In a doua probă, care conţinea 0,67% umiditate, s-au găsit 45,70% zinc. Prin ce vor diferi aceste probe, în ceea ce priveşte conţinutul de zinc, dacă umiditatea va fi aceeaşi?

151. Intr-o probă absolut uscată dintr-un mineral oarecare s-au găsit (în %):

CaO	54,25
P_2O_5	45,75.

Să se raporteze rezultatul acestei analize la mineralul absolut uscat, dacă se ştie că proba analizată conţine 3,20% apă higroscopică.

152. S-a găsit următoarea compoziție (în $^0/_0$) pentru dolomit:

CaO	30,14
MgO	23,18
$Fe_2O_3+Al_2O_3$	2,20
SiO_2	5,38
CO_2	39,10

După ardere, în dolomit au rămas $2,00^0/_0$ CO_2. Să se calculeze compoziția procentuală a dolomitului ars.

153. S-au găsit în huilă $6,32^0/_0$ cenușă și $2,88^0/_0$ umiditate. Să se raporteze conținutul procentual de cenușă la un cărbune cu umiditatea mărită la $4,38^0/_0$.

154. Intr-o huilă foarte umedă, umiditatea totală s-a determinat în două etape. Mai întî s-a determinat umiditatea exterioară prin uscarea prealabilă și aducere la starea de uscare în aer. Apoi din partea uscată la aer, s-a cîntărit o cantitate de substanță și printr-o uscare la 105°C s-a determinat în ea apa higroscopică. Să se calculeze umiditatea totală a cărbunelui, dacă conținutul de umiditate exterioară s-a găsit egal cu $6,35^0/_0$, iar conținutul de umiditate higroscopică raportat la geutatea părții uscată în aer a fost de $1,25^0/_0$.

155. O probă de huilă conține $2,75^0/_0$ umiditate higroscopică și $5,30^0/_0$ umiditate exterioară. Care este conținutul total de umiditate în probă? (Conținutul de apă higroscopică a fost raportat la cărbunele uscat în aer).

156. O probă de huilă conține $7,86\,^0/_0$ umiditate totală și $2,70^0/_0$ apă higroscopică. Care este conținutul de umiditate exterioară în această probă:

157. Gipsul, după cum se poate calcula ușor din formula $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ conține $20,93^0/_0$ apă de hidratare. Cîte procente de H_2O (de hidratare și higroscopică) conține o probă de gips cu umiditatea higroscopică de $2,50^0/_0$?

Analiza indirectă

Analiza cantitativă a unui amestec de două (sau mai multe) săruri chimic pure poate fi efectuată uneori prin metodele așa-numitei *analize indirecte*, în care precipitatul *(forma de cîntărire)* nu se obține dintr-una, ci din ambele săruri. In acest caz, calcularea rezultatelor analizei se reduce la alcătuirea și rezolvarea unui sistem de ecuații.

Exemplu. La determinarea alcaliilor într-un silicat, s-a obținut, după tratare corespunzătoare, 0,5264 g amestec de

cloruri (NaCl și KCl). Apoi clorurile au fost tratate cu acid sulfuric și s-au obținut sulfații Na_2SO_4 și K_2SO_4 care au cîntărit după calcinare 0,6282 g. Care este compoziția cantitativă a amestecului inițial de cloruri?[1])

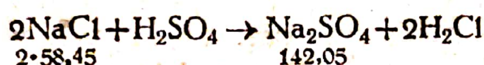
R e z o l v a r e a. Fie:

$$\text{greutatea NaCl} = x,$$
$$\text{greutatea KCl} = y.$$

Atunci

$$x + y = 0{,}5264 \text{ g}. \qquad (1)$$

Din relația stoechiometrică



$$\underset{2\cdot 58{,}45}{2NaCl} + H_2SO_4 \rightarrow \underset{142{,}05}{Na_2SO_4} + 2H_2Cl$$

se poate calcula cîte grame Na_2SO_4 se formează din x g NaCl:

$$x \cdot \frac{142{,}05}{2\cdot 58{,}45} = 1{,}2150\, x \text{ g } Na_2SO_4.$$

In mod analog, din y g KCl se formează:

$$y \cdot \frac{174{,}25}{2\cdot 74{,}56} = 1{,}1686\, y \text{ g } K_2SO_4$$

și deci:

$$1{,}2150\, x + 1{,}1688\, y = 0{,}6282 \text{ g}. \qquad (2)$$

Din ecuațiile (1) și (2) rezultă:

$$x = 0{,}2829 \text{ g NaCl}$$
$$y = 0{,}2435 \text{ g KCl}$$

ceea ce corespunde compoziției cantitative a amestecului analizat. Cunoscînd conținutul de NaCl și KCl se poate calcula conținutul de Na_2O și K_2O (vezi nota [1]) de la pag. 55), și de asemenea, dacă este necesar, conținutul de Na^+, K^+ și Cl^- în parte[2]).

---

[1]) De obicei în practică, această compoziție cantitativă a amestecului de NaCl și KCl, se calculează pentru a exprima apoi clorurile în oxizi și a găsi conținutul de oxizi alcalini în silicat.

[2]) Analizele indirecte mai pot fi calculate în modul următor. Să presupunem, că în exemplul arătat, greutatea clorurilor de sodiu și potasiu este egală cu 0,5264 g, iar greutatea sulfaților cu 0,6282 g. Dacă proba cîntărită inițial ar fi constituită numai din clorură de potasiu, sulfatul ar cîntări $\frac{0{,}5264\cdot 174{,}25}{2\cdot 74{,}56} = 0{,}6151$ g; dacă proba ar fi constituită numai din clorură de sodiu, sulfatul ar cîntări $\frac{0{,}5264\cdot 142{,}05}{2\cdot 58{,}45} = 0{,}6396$ g. Diferența dintre aceste două greutăți

O altă metodă de analiză indirectă se bazează pe determinarea *ionului comun* al componenților amestecului. Astfel, de exemplu, compoziția cantitativă a amestecului de NaCl și KCl, arătată mai sus, se poate calcula după greutatea precipitatului de AgCl, care se obține prin precipitarea clorului din acest amestec și se formează de asemenea din ambele săruri. Și în acest caz, greutatea precipitatului de AgCl obținut nu se găsește într-un raport stoechiometric nici față de greutatea fiecăruia din componenți și nici față de suma greutăților NaCl și KCl, și calculul se reduce de asemenea, la rezolvarea unui sistem de două ecuații.

Trebuie se menționăm că metoda indirectă de analiză nu poate da rezultate foarte exacte. O eroare neînsemnată în cîntărirea precipitatului obținut, cît și rotunjirile de coeficienți ai necunoscutelor x și y, inevitabile în calcule, se răsfring asupra rezultatului care crește de cîteva ori. De exemplu, dacă în analiza dată mai sus, greutatea sumei Na_2SO_4 și K_2SO_4 a fost notată cu o eroare de $\pm 0{,}0005$ g, adică cu o eroare relativă de

$$\pm \frac{0{,}0005 \cdot 100}{0{,}6282} = \pm 0{,}08\%,$$

atunci, punînd în ecuația (2) (pag. 55), în loc de 0,6282 g, un număr care diferă cu $\pm 0{,}0005$ g, (adică fie 0,6277 g, fie 0,6287 g), prin rezolvarea sistemului de ecuații (2) și (1) se vor obține valorile:

$x_1 = 0{,}2818$ g și $x_2 = 0{,}2840$ g NaCl (în loc de 0,2829 g);
$y_1 = 0{,}2424$ g și $y_2 = 0{,}2446$ g KCl (în loc de 0,2435 g),

adică eroarea va fi pentru NaCl $\pm 0{,}40\%$, iar pentru KCl $\pm 0{,}45\%$.

Din acest exemplu se vede că o mică eroare în cîntărirea sumei sulfaților ($\pm 0{,}08\%$) duce la erori mari ($\sim 0{,}4\%$) la calcularea cantităților de cloruri.

---

este egală cu $0{,}6396 - 0{,}6151 = 0{,}0245$ g $= 24{,}5$ mg. Fiecare 0,245 mg diferență între 0,6396 g și greutatea reală a sulfaților corespunde la 1 % KCl în amestecul inițial de cloruri. Calculînd această diferență: $0{,}6396 - 0{,}6282 = 0{,}0114$ g $= 11{,}4$ mg și împărțind la 0,245, găsim că amestecul inițial conține:

$$\frac{11{,}4}{0{,}245} = 46{,}5\% \text{ KCl}.$$

In exemplul dat in text, conținutul de KCl este egal cu:

$$\frac{0{,}2435 \cdot 100}{0{,}5264} = 46{,}3\%.$$

Diferența se datorește inevitabilelor rotunjiri la rezolvarea ecuațiilor (1) și (2).

Aplicarea metodei indirecte este cu totul inadmisibilă în cazurile cînd cantitatea unuia din componenții amestecului este foarte mică în comparație cu celălalt component.

In tabelele de calcul (de exemplu Lurie, pag. 74) se dau formulele pentru calculul cîtorva analize indirecte, cu ajutorul cărora se poate determina dintr-odată conținutul procentual al sării date în amestec.

Astfel, de exemplu, la calcularea analizei indirecte a unui amestec de săruri chimic pure KCl și NaCl, dacă ea este determinată sub formă de AgCl, se dă următoarea formulă:

$$y=353{,}11+188{,}87\ (g' : g),$$

unde:

g' este greutatea AgCl;

g — greutatea amestecului de KCl+NaCl; iar

y — conținutul procentual de NaCl în amestec, (vezi rezolvarea problemei 160).

PROBLEME

158. Pentru analiza unui amestec de $CaCO_3$ și $SrCO_3$ chimic puri, s-au cîntărit 0,9380 g substanță și s-a calcinat. Greutatea precipitatului calcinat de CaO+SrO s-a găsit egală cu 0,5980 g. Să se calculeze compoziția procentuală a amestecului.

159. Pentru analiza unui amestec de $CaCO_3$ și $SrCO_3$ chimic puri s-a cîntărit 0,7860 g substanță care apoi s-a tratat cu acid sulfuric în exces. Precipitatul calcinat de $CaSO_4+SrSO_4$ a cîntărit 1,021 g. Să se calculeze compoziția procentuală a amestecului.

160. La analiza unui silicat s-au obținut 0,1758 g amestec de cloruri NaCl și KCl. Apoi din acest amestec a fost precipitat clorul sub formă de AgCl, a cărui greutate s-a găsit egală cu 0,4104 g. Să se calculeze conținutul procentual de Na_2O și K_2O, dacă pentru analiză s-au cîntărit 0,5863 g silicat[1]).

161. Pentru determinarea gradului de puritate a sării Seignette s-a determinat conținutul de sodiu și potasiu. Determinarea s-a făcut prin metoda indirectă. Din 0,9606 g sare analizată s-au obținut mai întîi sulfații, a căror greutate a fost

---

[1]) Compară cu problemele 121 și 122 în care se cere să se calculeze nu fiecare oxid în parte, ci conținutul total de oxizi în mineralul analizat.

egală cu 0,5126 g, iar apoi din soluția acestor săruri, acidulată cu acid clorhidric, ionul SO_4^{2-} a fost precipitat cu clorură de bariu; greutatea $BaSO_4$ format a fost egală cu 0,7692 g. Să se calculeze conținutul procentual de K^+ și Na^+ în proba de sare analizată.

162. Un amestec de clorură și bromură de argint conține 71,26% argint. Să se calculeze conținutul procentual al fiecărei din aceste săruri în amestec.

163. La analiza unei probe de 1,600 g silicat, s-a obținut un amestec de cloruri de sodiu, potasiu și litiu în greutate de 0,4800 g. In acest amestec au fost apoi determinați potasiul, a cărui greutate s-a găsit egală cu 0,0850 g și clorul, a cărui greutate s-a găsit egală cu 0,3100 g. Să se calculeze conținutul procentual de Na_2O, K_2O și Li_2O în silicat.

Introducerea corecțiilor în rezultatele analizei

In analiza gravimetrică prezintă un mare avantaj posibilitatea de cercetare ulterioară a precipitatului cîntărit, în ceea ce privește puritatea lui și concordanța cu formula de calcul. Acest fapt permite să se corecteze la nevoie rezultatele analizei. Metodele obișnuite ale analizei gravimetrice nu prezintă, în majoritatea cazurilor, îndoieli cu privire la concordanța compoziției precipitatului cîntărit cu formula de calcul, dar citeodată compoziția nu corespunde pe deplin formulei și atunci trebuie introduse corecții. Această neconcordanță poate fi provocată de diferite cauze, cum ar fi fenomenul de coprecipitare, descompunerea parțială a precipitatului etc.

In unele cazuri, necesitatea corectării rezultatelor analizei se vede chiar în cursul analizei, dar de cele mai multe ori, aceasta apare din considerații teoretice sau din date experimentale. Astfel, de exemplu, la analiza unei roci care conține mangan, în cantitate mică, acesta poate precipita parțial împreună cu calciul și poate fi cîntărit sub formă de Mn_3O_4, împreună cu precipitatul de CaO. Dar chiar în cursul analizei se poate constata că la determinarea CaO trebuie introdusă o corecție pentru mangan, deoarece precipitatul calcinat de CaO va fi colorat în brun, datorită prezenței Mn_3O_4, sau în verde, datorită prezenței manganaților de calciu (oxidul de calciu este alb). Pentru a stabili corecția, în precipitatul cîntărit de CaO, se determină conținutul de mangan, de exemplu pe cale colorimetrică, se exprimă în Mn_3O_4 și se scade din greutatea CaO.

Deoarece se ştie din experienţă că manganul, dacă nu s-a aplicat o metodă specială de analiză, precipită parţial împreună cu sesquioxizii şi cu magneziul, trebuie să se verifice şi precipitatele respective şi să se introducă corecţia în rezultatul determinării acestor componenţi.

Exemplu. La determinarea calciului intr-o rocă care conţine o serie de alţi componenţi, precipitatul de CaO (forma de cîntărire) a fost de culoare brună; aceasta a făcut să se presupună că, odată cu calciul, a precipitat şi manganul conţinut în cantitate neînsemnată, în rocă. O nouă analiză a precipitatului de CaO a arătat că el conţine 0,0258 g mangan. Admiţînd că manganul a impurificat „forma de cîntărire" ca Mn_3O_4, să se calculeze ce corecţie trebuie adusă rezultatului analizei.

Rezolvare. Conţinutul de Mn^{2+} se exprimă în Mn_3O_4:

$$3Mn - Mn_3O_4; \quad 0{,}0258\,g - x; \qquad x = \frac{Mn_3O_4}{3Mn} \cdot 0{,}0258 = 0{,}0358\ g.$$

Din greutatea precipitatului de CaO trebuie să se scadă 0,0358 g.

In problemele de mai jos se dau exemple în care se aduc corecţii în rezultatele analizei şi se stabileşte exactitatea unei metode.

Uneori la introducerea corecţiei nu se determină valoarea ei absolută, ci numai semnul erorii, adică se stabileşte dacă rezultatul analizei este mai mare sau mai mic decît valoarea reală.

PROBLEME

164. Intr-o rocă s-a determinat CO_2 prin calcinare. Pierderile prin calcinare au fost egale cu 7,56%. Roca conţine însă printre alţi componenţi, 1,25% oxid feros FeO, care la calcinare se putea oxida la oxid feric Fe_2O_3. Intr-adevăr, verificarea precipitatului calcinat nu a arătat prezenţa fierului bivalent. Ce corecţie trebuie introdusă în rezultatul analizei?

165. La analiza unei roci pentru conţinutul de fluor s-au obţinut 0,0895 g precipitat de fluorură de calciu CaF_2 şi de aci s-a calculat conţinutul de fluor din probă cîntărită.

Pentru verificarea precipitatului („forma de cîntărire") asupra purităţii, acesta a fost tratat cu acid sulfuric şi trecut în sulfat de calciu $CaSO_4$, a cărui greutate s-a găsit egală cu 0,1520 g, adică mai mică decît era de aşteptat potrivit reacţiei

$CaF_2 \rightarrow CaSO_4$ (să se verifice !) şi deci forma de cîntărire iniţială nu a fost pură.

Ce corecţie trebuie introdusă în rezultatul analizei iniţiale ?

166. Intr-o cantitate cîntărită de dolomit ars s-au găsit prin analiză 29,50% CaO, calculul acestei cantităţi fiind făcut în ipoteza că arderea dolomitului a fost completă şi că în proba analizată tot calciul s-a găsit numai sub formă de CaO. Totuşi, această probă de dolomit arsă (după cum a arătat analiza suplimentară), conţinea în realitate 8% $CaCO_3$ nears, din cauza arderii incomplete. Să se calculeze conţinutul real de CaO în proba cercetată de dolomit ars.

167. La precipitarea ionului SO_4^{2-} cu clorură de bariu dintr-o soluţie de $Fe_2(SO_4)_3$ se obţine un precipitat de $BaSO_4$ care poate fi impurificat cu $Fe_2(SO_4)_3$ (din cauza coprecipitării). Ţinînd seamă că prin calcinarea precipitatului, $Fe_2(SO_4)_3$ se transformă în Fe_2O_3, să se determine cum va influenţa coprecipitarea asupra rezultatului analizei.

168. La precipitarea Ba^{2+} cu acid sulfuric dintr-o soluţie de clorură de bariu, s-a obţinut din cauza coprecipitării un precipitat de $BaSO_4$ impurificat cu $BaCl_2$. Cum va influenţa aceasta rezultatul analizei ?

169. La precipitarea ionului SO_4^{2-} cu clorură de bariu dintr-o soluţie conţinînd ioni NO_3^-, precipitatul este de obicei impurificat cu $Ba(NO_3)_2$ din cauza coprecipitării. Cum trebuie să influenţeze aceasta rezultatul analizei ?

170. La precipitarea Mg^{++} sub formă de $MgNH_4PO_4$ pot coprecipita: a) $Mg(H_2PO_4)_2$, b) $MgHPO_4$, c) $Mg_3(PO_4)_2$. Care sînt erorile provocate de prezenţa fiecăreia din aceste substanţe în precipitatul de $MgNH_4PO_4$, dacă la calcularea conţinutului de magneziu se admite, ca de obicei, că precipitatul calcinat are compoziţia $Mg_2P_2O_7$?

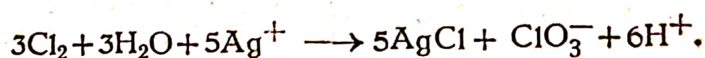
171. La analiza unui sulfat pentru conţinutul de sulf s-a obţinut un precipitat de $BaSO_4$ în greutate de 0,6095 g. Ce corecţie trebuie introdusă în rezultatul analizei, dacă se admite că în urma reducerii parţiale la calcinare, precipitatul de $BaSO_4$ era impurificat în realitate cu 1% BaS ?

172. La o oarecare determinare a argintului, acesta a fost cîntărit sub formă de AgCl, găsindu-se că proba cîntărită iniţială conţine 0,3786 g Ag. Presupunînd că sub acţiunea luminii, precipitatul de AgCl a avut timpul să se descompună parţial şi conţinea 1% argint metalic şi numai 99% AgCl, să se calcu-

leze: a) conţinutul real de argint în proba cîntărită iniţial şi b) eroarea procentuală la această determinare.

173. La determinarea clorului într-o clorură, acesta a fost precipitat prin tratare cu $AgNO_3$ şi cîntărit sub formă de AgCl; totodată s-a calculat că substanţa analizată conţine 0,1786 g Cl. Să se calculeze: a) care ar fi, după calcul, cantitatea de clor, şi b) care ar fi, în acest caz, eroarea procentuală de determinare, dacă 1% din cantitatea totală, în greutate, din precipitatul de AgCl s-ar fi descompus sub acţiunea luminii încă înainte de filtrare şi cîntărire?

La descompunerea AgCl sub acţiunea luminii se degajă clor, care reacţionează cu excesul de azotat de argint, precipitînd încă o oarecare cantitate de AgCl după reacţia:



$$3Cl_2 + 3H_2O + 5Ag^+ \longrightarrow 5AgCl + ClO_3^- + 6H^+.$$

174. La analiza unui preparat de iodură de potasiu s-a găsit în el 74,50% iod. Cercetarea ulterioară a precipitatului de AgJ sub forma căruia s-a cîntărit J^- a arătat însă că acest precipitat conţine (sub formă de AgCl) 0,5% Cl^- şi deci, că preparatul analizat este impurificat cu clorură de potasiu (sau altă clorură). Să se determine: a) conţinutul procentual real de J^- în preparat şi b) conţinutul procentual de Cl^- (ca impuritate în preparat.

Calculul formulelor empirice (cele mai simple)

Se numeşte *formula empirică* a unei combinaţii, *cea mai simplă* dintre toate formulele posibile care corespunde compoziţiei procentuale a acestei combinaţii. Astfel de exemplu, sarea de cupru care are compoziţia procentuală:

Cu 64,19,
Cl 35,81,

poate fi exprimată prin formulele: CuCl, Cu_2Cl_2, etc., deoarece fiecare din aceste formule corespunde tocmai acestei compoziţii procentuale. Formula cea mai simplă a sării date este însă CuCl care se numeşte formulă empirică.

Pentru calcularea formulei empirice se procedează în modul următor. Conţinuturile procentuale de elemente, găsite prin analiză, se împart la greutăţile atomice corespunzătoare. In felul acesta se obţin numere care se găsesc între ele în acelaşi raport ca şi numărul de atomi care intră în compune-

rea moleculei combinației date. Deoarece aceste numere se obțin de obicei sub formă de fracție, ele se transformă în numere întregi, luînd cel mai mic dintre ele, (sau un multiplu oarecare al lui) drept unitate.

Exemplu. La analiza unui compus, cu sulf, al stibiului se obțin următoarele date cu privire la compoziția lui procentuală:

Sb 72,29,
S . . . . . . 27,63.

Să se calculeze formula empirică a acestui compus.

Rezolvare. Raportul dintre numărul atomilor de stibiu și sulf în molecula combinației cercetate este egal cu:

$$Sb : S = \frac{72,29}{121,8} : \frac{27,63}{32,06} = 0,59 : 0,86.$$

Numărul mai mic 0,59 se ia drept unitate și proporția obținută

$$Sb : S = \frac{0,59}{0,59} : \frac{0,86}{0,59} = 1 : 1,5$$

se exprimă prin numere întregi:

$$1 : 1,5 = 2 : 3.$$

De aci formula empirică a compusului este Sb_2S_3 (s-ar fi putut lua ca unitate jumătate din numărul mai mic, adică 0,59 : 2 = 0,29 și atunci s-ar fi obținut direct raportul 2 : 3).

In practica analizei cantitative de multe ori trebuie să se stabilească formulele empirice ale mineralelor. Dacă compoziția mineralelor este exprimată sub forma conținutului procentual al diferiților oxizi, atunci pentru stabilirea formulei empirice a mineralului se împart conținuturile procentuale găsite de oxizi la greutățile lor moleculare.

Exemplu. La analiza unui silicat s-au obținut următoarele date cu privire la compoziția lui procentuală:

Na_2O 12,97
CaO 11,71
SiO_2 75,32

Total = 100,00 [1])

Să se stabilească cu ajutorul acestor date formula empirică (cea mai simplă) a silicatului.

---

[1]) In realitate, după cum s-a mai arătat, suma obținută nu este decît rareori egală cu exact 100%.

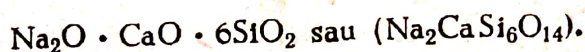
R e z o l v a r e. Impărţind conţinutul procentual al fiecăruia dintre oxizi la greutatea moleculară respectivă se obţine următorul raport al componenţilor silicatului:

$$Na_2O : CaO : SiO_2 = \frac{12,97}{61,99} : \frac{11,71}{56,08} : \frac{75,32}{60,09} = 0,21 : 0,21 : 1,26.$$

Impărţind fracţiile obţinute la cel mai mic număr (0,21) se obţine raportul:

$$Na_2O : CaO : SiO_2 = 1 : 1 : 6.$$

In felul acesta, formula empirică (cea mai simplă) a silicatului analizat este:



$$Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2 \text{ sau } (Na_2CaSi_6O_{14}).$$

Dacă mineralul este format din sulfuri şi compoziţia sa este exprimată sub forma conţinutului procentual al diferitelor elemente şi nu al oxizilor, în mod analog se împart conţinuturile procentuale găsite, la greutăţile atomice ale elementelor.

La calcularea formulei empirice a unui mineral se ţine seama numai de componenţii care reprezintă mineralul principal, pe cînd substanţele străine (filoanele, etc.) nu se iau în consideraţie în formulă.

La calcularea formulei empirice trebuie să se aibă în vedere şi faptul că unele minerale sînt compuşi izomorfi, adică compuşi în care un metal este parţial înlocuit cu un altul. De exemplu, în blendă ZnS (vezi problema 109), o parte din zinc poate fi înlocuită cu fier, ceea ce se reprezintă prin formula (Zn, Fe) S. In acest caz, pentru stabilirea formulei empirice se calculează ca de obicei coeficienţii metalelor (sau oxizilor lor) şi se adună coeficienţii metalelor care se pot înlocui izomorf (vezi problema 185).

Uneori, pe baza analizei se stabileşte conţinutul procentual al diferiţilor compuşi, sub forma cărora intră elementul dat în substanţa analizată. Astfel de exemplu, cuprul se poate găsi în minereu în acelaşi timp sub formă de diferiţi compuşi, cuprit Cu_2O, calcozină Cu_2S, covelină CuS, calcopirită $CuFeS_2$ cît şi cupru nativ Cu. Formulele care exprimă compoziţia unui mineral sub forma unor astfel de compuşi se numesc formule raţionale. De exemplu, determinînd, prin metode deosebite, separat Cu_2S, CuS, $CuFeS_2$ şi cuprul nativ într-un minereu se poate stabili formula lui raţională.

Stabilirea acestor formule constituie obiectul aşa-numitei analize cantitative de fază.

175. La analiza unei săşi de cupru s-a găsit următoarea compoziţie elementară (în %):

Cu	64,19
Cl	35,81.

Să se calculeze formula empirică a acestei sări.

176. La analiza unui oxid de fier, s-au obţinut următoarele date cu privire la compoziţia sa (în %):

Fe	69,94
O (prin diferenţă) . . .	30,06

Să se calculeze formula empirică a acestui oxid.

177. Să se găsească formulele empirice ale oxizilor de mangan care conţin: a) 63,2% Mn, b) 72,1% Mn (restul este oxigen).

178. Intr-o substanţă care conţine numai magneziu, fosfor şi oxigen s-a găsit la analiză 36,23% MgO şi 63,77% P_2O_5. Să se găsească formula empirică a acestei substanţe.

179. Intr-un minereu care reprezintă un oxid de fier pur, cu formula necunoscută, fierul a fost cîntărit în timpul analizei sub formă de Fe_2O_3, a cărui cantitate faţă de greutatea minereului s-a găsit egală cu 103,45%. Excesul de 3,45% se datoreşte faptului că oxidul analizat are o altă compoziţie (nu Fe_2O_3). Care este cea mai simplă formulă a oxidului care formează minereul?

180. Să se calculeze formula unui silicat, care are următoarea compoziţie (în%):

H_2O	3,04
Al_2O_3	17,23
CaO	18,92
SiO_2	60,81.

181. Intr-un silicat de zinc s-a găsit 58,6% Zn. Admiţînd că în acest silicat conţinutul total de ZnO şi SiO_2 este egal cu 100%, să se stabilească formula lui empirică.

182. Cromitul are compoziţia FeO · Cr_2O_3. Corespunde oare compoziţiei cromitului un mineral, în care s-a găsit la analiză 35,67% Fe_2O_3 şi 67,90% Cr_2O_3.

183. Să se calculeze formula empirică a unui mineral care are următoarea compoziţie (în %):

Ag	55,97	MgO	1,50
Sb	22,02	SiO_2	1,45
S	16,90	CaO	1,42
CO_2	0,74		

Se ştie că MgO, SiO_2, CaO şi CO_2 nu intră în formula mineralului principal.

184. La analiza unui minereu de cupru s-a găsit (în $^0/_0$):

Fe	27,25	SiO_2	5,10
Cu	31,00	CaO	5,45
S	31,20		

Să se calculeze formula empirică a mineralului principal al minereului, ţinînd seamă că SiO_2 şi CaO nu intră în formula mineralului.

185. La analiza unui minereu de zinc s-a găsit (în $^0/_0$):

Zn	61,35
Fe	4,40
S	32,60
Altele	1,65

Să se stabilească formula empirică a minereului, ţinînd seama că zincul este substituit izomorf de fier (vezi nota din pag. 35) şi că componenţii în proporţie de 1,65$^0/_0$ (alţii) nu intră în formulă.

Calculul cantităţii de substanţă

Pentru determinări cantitative gravimetrice, cantitatea de substanţă care se ia la analiză nu poate fi aleasă arbitrar. S-ar părea că folosirea unei cantităţi mai mari de substanţă ar trebui să contribuie la mărirea exactităţii relative a analizei; se obţine, însă, un precipitat prea voluminos, care este greu de adunat şi spălat, ceea ce poate constitui o sursă de erori. Pe de altă parte, cînd se ia la analiză o cantitate foarte mică de substanţă se obţine un precipitat neînsemnat, greu de manipulat; în acest caz, chiar o mică pierdere, absolută, poate duce la o eroare procentuală mare.

In tratatele practice de analiză gravimetrică se dau de obicei cantităţile optime de substanţă necesară pentru analiză, sau se indică normele de la care trebuie să se plece la calcularea lor. Pentru aceasta însă trebuie să se calculeze cantitatea

de substanță necesară. Nu este nevoie să se calculeze cantitatea de substanță cu o exactitate pînă la 0,0001 g ci este suficient să se determine numai primele două cifre după virgulă. Cîntărirea propriu-zisă a substanței se face însă cu exactitatea analitică obișnuită.

PROBLEME

186. La determinarea aluminiului precipitat sub formă de $Al(OH)_3$ se cere ca înainte de precipitare, soluția să conțină 0,05 g aluminiu. Să se calculeze ce cantitate de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ trebuie să se ia pentru această determinare.

187. La determinarea magneziului sub formă de oxichinolat, se cere ca soluția să nu conțină mai mult de 0,05 g MgO. Să se calculeze cantitatea optimă de carnalit ($MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$) ce trebuie cîntărită pentru această determinare.

188. La determinarea clorului, prin cîntărire, sub formă de $AgCl$, se recomandă de obicei ca precipitatul să fie de aproximativ 0,4 — 0,6 g. Cîtă substanță conținînd aproximativ 30% clor trebuie să se ia pentru această determinare?

189. Cît $Ca_3(PO_4)_2$ trebuie să se ia la analiză, pentru a se obține un precipitat calcinat de CaO, de cel mult 0,3 g?

190. Calciul și magneziul se determină în ciment din aceeași cantitate de substanță. Conținutul de calciu în ciment este egal cu aproximativ 10%, iar cel de magneziu cu aproximativ 20%. Să se calculeze: a) cît ciment trebuie să se ia pentru ca soluția înainte de precipitare să nu conțină mai mult de 200 mg Ca^{2-}; b) ce parte din soluție, după precipitarea Ca^{2+} trebuie să se ia pentru precipitarea Mg^{2+}, pentru ca în această parte a soluției, conținutul de Mg^{2+} să nu fie mai mare de 100 mg?

191. Cît trebuie să se ia dintr-un amestec format din 30% Na_2SO_4 și 70% K_2SO_4, la analiza asupra conținutului de SO_4^{2-}, dacă pentru determinare se cere ca greutatea precipitatului calcinat de $BaSO_4$ să fie de cel mult 0,2 g?

192. Cît trebuie să se ia dintr-un amestec format din 40% $NaCl$ și 60% KCl, pentru analiză, dacă se cere ca proba să conțină 0,10—0,15 g clor.

Calculul volumelor de soluție, necesare pentru reacții

Reactivii care se folosesc în analiza cantitativă pentru dizolvare, precipitare etc. se întrebuințează sub formă de soluții

de diferite concentrații, cantitatea de reactiv necesară luîndu-se de obicei în volum și nu în greutate. Calculul volumului se face în modul următor: mai întîi se calculează cu ajutorul reacției respective cantitatea, în greutate, de reactiv cerută, apoi, cunoscînd concentrația soluției, se raportează la volumul soluției această cantitate în greutate. Pentru soluțiile mai concentrate, se ține seama și de densitatea lor, deoarece ea diferă considerabil de unitate. Acest lucru este valabil în special pentru acizii concentrați (sulfuric, azotic, clorhidric), cît și pentru amoniac. Concentrațiile acizilor și alcaliilor nu se indică de obicei direct (în % de greutate), ci prin intermediul densității (greutatea specifică). Cunoscînd această mărime, se poate găsi concentrația procentuală cu ajutorul tabelelor corespunzătoare (vezi anexa). Dacă densitatea unui acid nu este cunoscută, ea se determină cu areometrul [1]).

Soluțiile de acizi și baze mai diluate și în special soluțiile de săruri se prepară în mod special, corespunzător concentrației cerute. Densitatea acestor soluții este ceva mai mare decît unitatea (iar pentru soluțiile de amoniac foarte diluate, ceva mai mică decît unitatea). In practică, ele se prepară însă în așa fel încît să se evite introducerea corecțiilor de densitate. Admițînd că pentru precipitarea calciului este necesară o soluție de oxalat de amoniu 4%, ea se prepară, dizolvînd, de exemplu, 40 g din această sare în apă și aducînd volumul la 1 l (și nu la greutatea de 1 kg, cît s-ar cere pentru prepararea unei adevărate soluții de 4%). In acest caz deși nu se obține o soluție de exact 4%, se obține o soluție în care se cunoaște conținutul de sare la 1 ml. In cazul de față, el reprezintă 40 : 1 000 = 0,04 g/ml și deci, dacă pentru precipitarea Ca^{2+} sînt necesare 2 g oxalat, trebuie să se ia $\frac{2,00}{0,04} = 50$ ml soluție. In felul acesta, atunci cînd se

[1]) De regulă, densitatea unui acid crește cu creșterea concentrației. O excepție în această privință formează acidul sulfuric, a cărui densitate crește cu creșterea concentrației numai pînă la 97,35%, iar dacă concentrația crește mai mult densitatea scade, și acidul acetic a cărui densitate crește pînă la o concentrație de 80%, apoi începe să scadă. De aceea, la acești acizi, în unele intervale nu se poate determina concentrația direct după densitate. De exemplu, la acidul acetic, densitatea de 1,0742 corespunde atît acidului de 73%, cît și celui de 84%. In acest caz, pentru determinarea rapidă a concentrației acidului acetic se folosește următoarea metodă practică: acidul se diluiază cu o oarecare cantitate de apă; dacă densitatea crește, acidul are deci o concentrație prin scăderea căreia, densitatea crește. In exemplul de mai sus, aceasta se întîmplă cu acidul acetic de 84%. Printr-o diluare foarte mică a acidului de 75%, densitatea lui trebuie să scadă. Concentrația acidului se va determina mai exact prin titrare.

raportează la volumul soluției, cantitatea de reactiv în greutate, densitatea soluției nu se ia în considerație.

Uneori se folosește și o altă metodă de preparare a soluțiilor: de exemplu, pentru prepararea unei soluții de 4% se dizolvă 40 g sare în 1 l apă. Această metodă de preparare a soluțiilor este recomandată de mai multe ori în GOST-uri și în manualele practice de analiză gravimetrică, în care aceaste soluții sînt numite (desigur convențional) soluții *procentuale*.

Calcularea cantității necesare de reactiv nu necesită o exactitate deosebită, deoarece în practică (vezi manualele de analiză cantitativă), reactivul se ia întotdeauna într-un oarecare exces.

In unele cazuri, reactivul de precipitare se ia într-un exces foarte mare. Astfel, de exemplu, la precipitarea fosforului sub formă de fosfomolibdat de amoniu, agentul de precipitare (molibdatul de amoniu) se ia într-o cantitate de 10 ori mai mare decît cea calculată teoretic, iar uneori chiar de 100 ori[1]).

Dimpotrivă, în alte cazuri se caută să se calculeze exact cantitatea de reactiv necesar, pentru ca apoi să se ia un exces minim. Astfel, de exemplu, la determinarea potasiului sub formă de platini-clorură, precipitarea se face cu o soluție de acid platini-clorhidric H_2PtCl_6. Se înțelege că un reactiv atît de prețios (deoarece conține platină) trebuie să se ia în exces pe cît posibil mai mic. In treacăt menționăm aci că platina trebuie neapărat recuperată din toate soluțiile care se obțin la această determinare.

In problemele de mai jos se dau exemple de calculare a cantității de reactiv, necesare teoretic.

PROBLEME

193. Ce volum de soluție $(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$ de 4% este necesar, pentru precipitarea calciului dintr-o soluție de clorură de calciu, în care se presupune un conținut de 0,05 g Ca^{2+}?

194. Amestecul magnezian conține 50 g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ și 100 g NH_4Cl la litru. Cît amestec magnezian trebuie luat pentru

---

[1]) Este interesant de menționat că G. V. Struve, care a descoperit în 1848 această remarcabilă reacție, a presupus că faptul acesta face ca ea să fie inaplicabilă pentru precipitarea cantitativă a acidului fosforic. Vedem, însă că folosirea unui mare exces de molibdat de amoniu pentru precipitarea acidului fosforic nu împiedică cituși de puțin aplicarea acestei reacții în analiza cantitativă.

precipitarea fosforului dintr-o cantitate cîntărită de apatit, în care se presupune un conținut de aproximativ 0,5 g P_2O_5?

195. Ce volum de soluție de $AgNO_3$ 0,1 n este necesar pentru a precipita tot clorul din 0,05 g NaCl?

196. Cîți mililitri dintr-o soluție de $BaCl_2$ 0,2 n sînt necesari pentru a precipita sulful sub formă de $BaSO_4$ din 0,5 g FeS_2?

197. Cîți mililitri de acid sulfuric cu densitatea 1,06 sînt necesari pentru a precipita, sub formă de $BaSO_4$ tot bariul dintr-o soluție care conține 0,55 g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ pură ?

198. Cîți mililitri de acid clorhidric cu densitatea 1,20 sînt necesari pentru dizolvarea a 10,00 g calcar, care conține 95,5% $CaCO_3$ și 4,5% impurități indiferente (care nu se dizolvă în acid clorhidric)?

199. Cîți mililitri de acid azotic cu densitatea 1,42 sînt necesari pentru oxidarea și dizolvarea unei probe de 0,5188 g pirită (FeS_2)? Se va considera că HNO_3 se reduce în cazul dat pînă la NO_2. Să se scrie ecuația reacției.

Factori

In manualele practice de analiză cantitativă, cît și în GOST-uri se dau de obicei formule pentru calcularea rezultatelor analizelor. Prin aplicarea acestor formule nu mai este nevoie de scrierea și calcularea ecuațiilor stoechiometrice. Astfel de exemplu, pentru a calcula conținutul procentual de anhidridă sulfurică, cîntărită sub formă de $BaSO_4$, se întrebuințează următoarea formulă de calcul:

$$\% SO_3 = \frac{a \cdot 0{,}3430 \cdot 100}{A} \qquad (1$$

unde:

a este greutatea precipitatului calcinat de $BaSO_4$;

A — greutatea probei cîntărite de substanță.

Este evident că factorul 0,3430 nu este altceva decît raportul, calculat dinainte, dintre greutatea moleculară a SO_3 și greutatea moleculară a $BaSO_4$. Intr-adevăr, conținutul procentual de SO_3 în substanță cîntărită, se găsește cu ajutorul unui calcul stoechiometric obișnuit, în modul următor:

1 mol	$BaSO_4$ corespunde la	1 mol	SO_3
233,4 g	$BaSO_4$ corespunde la	80,06 g	SO_3
a g	$BaSO_4$ corespunde la	*x* g	SO_3

De aici:

$$x = \frac{a \cdot 80,06}{233,4} \text{ g}$$

iar in procente față de greutatea substanței cîntărite A:

$$\% \ SO_3 = \frac{a \cdot 80,06 \cdot 100}{233,4 \cdot A}$$

Efectuînd împărțirea $\frac{80,06}{233,4}$ se găsește factorul 0,3430, care intră în ecuația (1).

Analog, pentru calcularea conținutului de Mg^{2+}, atunci cînd este cîntărit sub formă de $Mg_2P_2O_7$ se întrebuințează următoarea formulă:

$$\% \ Mg^{2+} = \frac{a \cdot 0,2185 \cdot 100}{A} \quad (2)$$

Aici factorul 0,2185 reprezintă raportul dintre dublul greutății atomice a Mg și greutatea moleculară a $Mg_2P_2O_7$:

$$0,2185 = \frac{2 \cdot 24,32}{222,6}$$

deoarece o moleculă de $Mg_2P_2O_7$ conține doi atomi de Mg.

Acești factori reprezintă în cazul general raportul dintre echivalentul-gram al substanței de determinat și echivalentul-gram al substanței cîntărite. De asemenea se poate spune că ei arată (în grame) conținutul substanței de determinat în 1 g substanță cîntărită (forma de cîntărire). Astfel, 1 g $BaSO_4$ conține 0,3430 g SO_3 (exemplul 1), iar 1 g $Mg_2P_2O_7$ conține 0,2185 g Mg^{2+} (exemplul 2).

Menționăm că nu totdeauna substanța de determinat intră în compunerea precipitatului cîntărit. Uneori substanța cîntărită este absolut „străină". Astfel, de exemplu, determinînd K^+ într-o soluție de KCl, se poate precipita Cl^- sub formă de AgCl și după greutatea acestuia din urmă se poate calcula conținutul de K^+ (deși K^+ nu intră în compunerea precipitatului cîntărit), deoarece acest conținut este echivalent cu conținutul de Cl^-. In cazul de față, factorul este evident raportul dintre un echivalent-gram de K^+ și un echivalent-gram de AgCl:

$$\frac{39,10}{143,3} = 0,2728.$$

Factorii care reprezintă coeficienții pentru raportarea greutății precipitatului calcinat sau uscat la greutatea substanței de

determinat se numesc *factori de transformare* sau simplu *factori* (F); ei se mai numesc şi *factori stoechiometrici sau analitici*. In multe manuale de analiză cantitativă, precum şi în tabelele de calcul (de exemplu Lurie) se dau factorii pentru cele mai importante determinări analitice (vezi şi anexa dela sfîrşitul cărţi).

Factorii reprezintă raportul dintre greutatea substanţei ce se determină şi greutatea substanţei obţinute.

Uneori, în locul factorului exprimat în fracţii, se dă factorul în procente. Astfel de exemplu, pentru a calcula conţinutul de SO_3 după greutatea precipitatului calcinat de $BaSO_4$, se arată că $BaSO_4$ conţine 34,30% SO_3 şi deci, pentru calcularea unei astfel de analize este suficient să se găsească 34,30% din greutatea precipitatului calcinat de $BaSO_4$ şi să se exprime cantitatea obţinută în procente faţă de greutatea substanţei cîntărite. Formula de calcul are în acest caz următoarea formă:

$$\%SO_3 = \frac{a \cdot 34{,}30 \cdot 100}{A \cdot 100} = \frac{a \cdot 34{,}30}{A}\ \%.$$

Este uşor de observat că din două metode posibile de determinare a oricărui element, toate celelalte condiţii fiind egale, va fi mai exactă metoda pentru care factorul este mai mic. Astfel, de exemplu, manganul (greutatea atomică 54,93) poate fi determinat şi cîntărit sub formă de $Mn_2P_2O_7$ (greutatea moleculară 283,82) şi sub formă de Mn_3O_4 (greutatea moleculară 228,79). In primul caz, factorul este:

$$F_1 = \frac{2 \cdot 54{,}93}{283{,}82} = 0{,}3871$$

iar în al doilea caz:

$$F_2 = \frac{3 \cdot 54{,}93}{228{,}79} = 0{,}7203.$$

Se înţelege că una şi aceeaşi eroare absolută, de exemplu la cîntărirea precipitatului, va influenţa, în primul caz, mai puţin asupra rezultatului calculat al conţinutului de mangan, decît în cazul al doilea.

Trebuie făcută deosebirea dintre factorii stoechiometrici şi *factorii empirici*. Aceştia din urmă se folosesc în cazurile cînd compoziţia precipitatului cîntărit nu corespunde întocmai formulei lui şi de aceea calculul stoechiometric nu dă un rezultat exact, astfel încît trebuie să se introducă o anumită corecţie empirică. Astfel, compoziţia precipitatului de $(NH_4)_2PtCl_6$ (greutatea moleculară 444,1) care se obţine la determinarea NH_3

(greutatea moleculară 17,03) prin metoda cu platini-clorură nu corespunde exact acestei formule și în locul factorului calculat teoretic:

$$\frac{2 \cdot 17,03}{444,1} = 0,07671$$

la calculul analizei se folosește factorul empiric 0,07642.

Factorii empirici de determină pe cale experimentală. Ei sînt dați în tabelele respective (de exemplu Lurie; vezi și anexa).

Atunci cînd chimistul-analist folosește un factor gata calculat, trebuie să știe cum a fost calculat acest factor.

In prezent, factorii se folosesc frecvent în tehnica calculelor cantitative. Deși în forma lor actuală ei sînt legați de ecuațiile stoechiometrice, nu încape însă nici o îndoială că acești „factori" au fost întrebuințați chiar atunci cînd relațiile stoechiometrice dintre combinațiile chimice nu au fost descoperite. Acestea erau relații care se determinau empiric. Relațiile constante, ca și in ecuațiile stoechiometrice moderne se bazează pe legea conservării materiei, descoperită de M. V. Lomonosov.

Pentru calcularea analizelor au fost propuse relații care arătau cîte părți în greutate din substanța de determinat se găsesc în 100 părți de combinație obținută („forma de cîntărire") sau, dimpotrivă, se arată în cîte părți în greutate de „formă de cîntărire" se găsesc 100 părți de substanță de determinat etc. Și de abia mai tîrziu, odată cu dezvoltarea ideilor despre egalitățile stoechiometrice, factorii pentru numeroasele analize au început să fie recalculați cu ajutorul ecuațiilor stoechiometrice. Cităm ca exemplu cîteva asemenea relații din lucrarea clasică a academicianului V. M. Severghin (1765—1826): „Arta încercărilor sau manual pentru cercetarea chimică a minereurilor metalice și a altor corpuri minerale" (1801). In capitolul consacrat analizei minereurilor de plumb, V. M. Severghin dă următoarea indicație pentru calcularea rezultatelor analizei:

„Dacă el[1]) cîntărește 100 grane[2]), atunci conține 72 grane plumb și această cantitate determină conținutul real de plumb în minereu, dacă pe lîngă plumb minereul nu mai conține și argint". Această ultimă relație, adică la 100 părți precipitat sînt 72 părți din substanța de determinat, nu este firește altceva decît factorul de transformare. El este egal cu $\frac{72}{100}$.

Mai departe, V. M. Severghin dă și factorul pentru cazul cînd plumbul este precipitat cu acid sulfuric. El arată că 173 părți de precipitat (sulfat de plumb) conțin 100 părți plumb. Aci „factorul" este egal cu $\frac{100}{173}$ (comparați aceste relații empirice cu factorii actuali, calculați pe baza ecuațiilor stoechiometrice).

---

[1]) Este vorba de precipitatul de clorură de plumb sub forma căruia se efectuează determinarea.

[2]) 1 gran = 0,062 g (N. Red).

200. In GOST 5382-50, la metoda de analiză chimică a cimentului este dată următoarea formulă pentru calculul conținutului procentual de oxid de magneziu în ciment, cînd Mg^{2+} este precipitat sub formă de $Mg_2P_2O_7$:

$$\%MgO = \frac{a \cdot 0{,}3623 \cdot 100}{A},$$

unde: a — greutatea precipitatului calcinat de $Mg_2P_2O_7$;
A — greutatea probei de ciment;
0,3623 — factorul;
100 — raportarea la procente.

Cum s-a calculat factorul pentru această formulă?

201. In același GOST (vezi problema 200) este dată următoarea formulă pentru calculul conținutului procentual de oxid manganos în ciment, oxid care se cîntărește sub formă de Mn_3O_4:

$$\%MnO = \frac{a \cdot 0{,}93 \cdot 100}{A}$$

unde: a — greutatea precipitatului calcinat de Mn_3O_4;
A — greutatea probei de ciment;
0,93 — factor.

Cum a fost calculat factorul pentru această formulă?

202. In $\frac{\text{GOST}}{\text{NKTP}}$ 4921 pentru metodele de analiză a cimentului alumino-bauxitic este dată următoarea formulă pentru calculul conținutului procentual de oxid de aluminiu în ciment prin diferența între suma sesquioxizilor (în %) și suma oxidului de titan și oxidului feros în (%), determinați separat:

$$\%Al_2O_3 = \%R_2O_3 - (\%TiO_2 + \%FeO \cdot 1{,}1114),$$

unde R_2O_3 este conținutul procentual al sumei sesquioxizilor $Al_2O_3 + Fe_2O_3 + TiO_2$. Ce reprezintă în cazul de față factorul 1,1114 de lîngă %FeO?

203. In manualele de analiză tehnică se dă următorul calcul al conținutului procentual de fosfor dintr-o probă cîntărită, cînd fosforul se determină după metoda cu magneziu: greutatea precipitatului de $Mg_2P_2O_7$ se înmulțește cu 27,83 și se împarte la greutatea probei cîntărite. Ca rezultat se obține conținutul procentual de fosfor în probă. Care este aici semnificația factorului 27,83?

204. Pentru determinarea conținutului de aluminiu metalic dintr-un bronz se procedează în modul următor. Mai întîi se determină conținutul de fier (de exemplu, volumetric), apoi se precipită fierul și aluminiul sub formă de hidroxid și după greutatea precipitatului calcinat de Fe_2O_3 și Al_2O_3 se calculează conținutul de aluminiu, folosindu-se următorul calcul: greutatea fierului metalic, înmulțită cu 1,4297, se scade din greutatea $Al_2O_3+Fe_2O_3$ și restul se înmulțește cu 0,5292. Ca rezultat se obține conținutul procentual de aluminiu metalic:

$$\%Al=(R_2O_3-1,4297\cdot Fe)\cdot 0,5292$$

unde: R_2O_3 este greutatea $Fe_2O_3+Al_2O_3$; iar
Fe — greutatea fierului.

Ce semnificație au în cazul de față factorii 1,4290% și 0,5292?

205. Dacă la analiza unui silicat se determină alcalinele sub formă de sumă a clorurilor $NaCl+KCl$, pentru calcularea conținutului procentual al sumei oxizilor Na_2O+K_2O în silicat se folosește următoarea formulă:

$$\%(Na_2O+K_2O)=\frac{a\cdot 0,58}{A}\cdot 100,$$

unde: a — greutatea $NaCl+KCl$;
A — greutatea probei cîntărite de silicat;
0,58 — factorul.

Cum a fost calculat factorul pentru această determinare?

206. Să se calculeze factorul pentru analizele de magnetit asupra conținutului de Fe_3O_4 la o determinare care se termină prin cîntărirea Fe_2O_3.

207. La determinarea fosforului dintr-o fontă se precipită fosforul sub formă de $(NH_4)_3PO_4\cdot 12MoO_3$, apoi precipitatul se dizolvă în amoniac, se precipită acidul molibdenic cu o soluție de acetat de plumb și se cîntărește sub formă de $PbMoO_4$, după greutatea căruia se calculează conținutul de fosfor. Să se calculeze factorul pentru această determinare.

208. După una din metodele de determinare a sulfului în fontă se tratează fonta cu un acid, se captează H_2S degajat, într-o soluție a unei sări de cadmiu, apoi CdS se tratează cu o soluție de $CuSO_4$, trecîndu-se astfel în CuS. Prin calcinarea acesteia din urmă, sulfura trece în CuO care se cîntărește. Să se calculeze factorul pentru această determinare.

209. Factorul pentru determinarea calciului sub formă de CaO este egal cu 0,7147, iar pentru determinarea sub formă

de $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ el este egal cu 0,2743. Să se calculeze eroarea relativă la cîntărirea precipitatului („forma de cîntărire") la determinarea a 1 g calciu în ambele cazuri, dacă balanța permite o cîntărire cu o exactitate de ± 0,0001 g.

210. Să se calculeze factorul pentru analizele asupra conținutului de potasiu, cînd acesta se cîntărește sub formă de K_2PtCl_6.

211. Să se calculeze factorul pentru analizele asupra conținutului de NH_4^- după o metodă în care determinarea se încheie prin cîntărirea $(NH_4)_2PtCl_6$.

212. Să se calculeze factorul pentru analizele asupra conținutului de potasiu prin metoda cu platini-clorură, în care determinarea potasiului se face prin cîntărirea platinei metalice ($K \rightarrow K_2PtCl_6 \rightarrow Pt$).

213. La determinarea NH_4Cl sub formă de $(NH_4)_2PtCl_6$ se folosește factorul empiric 0,2400. Să se calculeze factorul stoechiometric pentru această determinare și să se găsească diferența procentuală dintre cei doi factori.

214. Să se scrie ecuațiile reacțiilor și să se calculeze factorii pentru următoarele determinări:

Nr. crt.	Se determină	Se cîntărește	Nr. crt.	Se determină	Se cîntărește
1	Al	Al_2O_3	9	$MnCO_3$	Mn_3O_4
2	AsO_3^{2-}	$Mg_2As_2O_7$	10	PO_4^{3-}	P_2O_5
3	$C_2O_4^{2-}$	CaO	11	PO_4^{3-}	$P_2O_5 \cdot 24MoO_3$
4	CaO	$CaCO_3$	12	S	CuO
5	$CaCO_3$	CaO	13	ZnO	ZnS
6	$Ca_3(PO_4)_2$	CaO	14	ZnS	ZnO
7	FeO	Fe_2O_3	15	NH_4	Pt
8	KCl	Pt	16	$Al_2O \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	H_2O

Cantități de substanță egale cu factorul

Calculul rezultatelor determinărilor gravimetrice, poate fi simplificat considerabil, dacă se iau pentru analiză cantități de substanță egale numeric (în grame) cu factorul pentru determinarea dată (vezi pag. 71). Astfel, de exemplu, cantitatea de substanță corespunzătoare factorului la determinarea Ba^{2+} sub

formă de $BaSO_4$, pentru orice substanță care conține bariu, este egală cu:

$$\frac{\text{greutatea atomică a Ba}}{\text{greutatea moleculară a } BaSO_4} = 0{,}5885 \text{ g.}$$

Dacă se ia pentru analiză tocmai această cantitate de substanță, atunci pentru calcularea rezultatului, adică pentru găsirea conținutului procentual de Ba^{2+} în substanță este suficient să se înmulțească cu 100 greutatea precipitatului calcinat de $BaSO_4$. Intr-adevăr, în expresia pentru acest calcul avem:

$$\%Ba = \frac{a \cdot F \cdot 100}{A}$$

unde: a — greutatea precipitatului de $BaSO_4$ calcinat;
F — factorul; și
A — greutatea (în g) a substanței luate la analiză;
valorile F și A fiind numeric egale se pot simplifica; rămîne numai să se înmulțească greutatea $BaSO_4$ cu 100 (deplasarea virgulei cu două cifre spre dreapta). De exemplu, în cazul cînd greutatea precipitatului calcinat de $BaSO_4$ este egală cu 0,8046 g, conținutul de Ba^{2+} este egal cu:

$$0{,}8046 \cdot \frac{Ba}{BaSO_4} = 0{,}8046 \cdot 0{,}5885 \text{ g.}$$

Dacă pentru analiză s-au luat 0,5885 g substanță (adică greutatea corespunzătoare factorului), conținutul procentual de bariu este:

$$\frac{0{,}8046 \cdot 0{,}5885 \cdot 100}{0{,}5885} = 80{,}46\%$$

adică egal cu numărul care se obține dacă în greutatea precipitatului calcinat (0,8046) se deplasează virgula cu două cifre spre dreapta.

Dacă se ia o cantitate de substanță a cărei greutate este un multiplu al factorului, de exemplu egală cu $F \cdot n$, unde n este un număr întreg sau fracționar, conținutul procentual căutat de substanță poate fi găsit, dacă greutatea precipitatului calcinat, înmulțită cu 100, se împarte la n.

Astfel de exemplu, dacă la determinarea Ba^{2+} s-au luat $0{,}5885 \cdot n$, conținutul procentual de Ba^{2+} din probă va fi:

$$\%Ba^{2+} = \frac{a \cdot 0{,}5885 \cdot 100}{0{,}5885 \cdot n} = \frac{a \cdot 100}{n}.$$

Aceasta se poate generaliza. Fie greutatea precipitatului (forma de cîntărire) intr-o oarecare determinare, egală cu a grame. Este evident că

conținutul procentual p al elementului de determinat în substanța analizată va fi egal cu:

$$p=\frac{a\cdot F\cdot 100}{x},$$

unde: F este factorul; iar
x — greutatea căutată a substanței cîntărite.

Dacă se cere ca greutatea precipitatului înmulțită că $100/n$ să arate dintr-odată acest conținut procentual, atunci $a\cdot\frac{100}{n}$ va trebui să fie egal cu p.

Prin urmare:

$$a\cdot\frac{100}{n}=\frac{a\cdot F\cdot 100}{x}.$$

Din această expresie găsim:

$$x=F\cdot n,$$

adică, proba cîntărită trebuie să fie, în cazul de față, numeric egală (în grame cu factorul înmulțit cu n.

Folosirea cantităților de substanță cu greutatea un multiplu al factorului sînt mult mai puțin practice, deoarece sînt legate de o operație aritmetică suplimentară (înmulțirea sau împărțirea).

In cazul cînd se folosesc cantități de substanță cu greutatea corespunzătoare factorilor, trebuie să se cîntărească la balanța analitică o cantitate de substanță dinainte calculată; aceasta prezintă anumite dificultăți, mai ales cînd se cere exactitatea obișnuită a cîntăririi (pînă la 0,0001 g). De aceea, asemenea cantități pot fi folosite numai pentru analizele industriale în serie, unde este suficientă o exactitate a cîntăririi pînă la 0,001 g. In exemplul nostru, pentru determinarea Ba^{2+} practic trebuie să se ia 0,589 g.

In practică, cantitatea de substanță corespunzătoare factorului este mai bine să fie cîntărită pe talerul din dreapta al balanței analitice, greutățile fiind deci puse pe talerul stîng; este mai ușor să se regleze cu mîna dreaptă greutatea probei, adăugînd sau scăzînd din substanța cîntărită.

Un procedeu interesant de luare a probelor cîntărite, care simplifică calculul rezultatelor analitice îl găsim la M. V. Lomonosov (M. V. Lomonosov, „Primele baze ale metalurgiei sau mineritului", 1763). Principiul acestui procedeu constă în următoarele.

Pentru luarea unor cantități determinate de substanță se confecționa o cutie specială, cu greutăți mici, a cărei unitate era 1 zolotnic[1]). Greutățile mai mici se găseau, față de zolotnic, în același raport de greutate în care se găseau între ele unitățile de greutate mari care se întrebuințau pe atunci

[1]) 4,2658 g.

(1 pud=40 funţi=96×40=3840 zolotnici). In felul acesta, greutatea de 1 zolotnic se numea „pud redus", greutatea de 1/40 zolotnic „funt redus" şi cea de 1/3840 zolotnic — „zolotnic redus".

De exemplu, dacă la analiza unei probe de minereu de argint, in 1 „pud redus" se găseau 20 „zolotnici reduşi" de argint, se putea deduce fără nici un fel de calcul că intr-un pud adevărat din această rocă se găsesc 20 zolotnici adevăraţi de argint.

PROBLEME

215. Ce cantitate de minereu de fier trebuie să se ia la analiza conţinutului de fier pentru ca greutatea precipitatului calcinat de Fe_2O_3, înmulţită cu 100, să arate conţinutul procentual de fier din minereu?

216. Ce cantitate de silicat trebuie să se ia la analiza conţinutului de MgO, pentru ca greutatea precipitatului calcinat de $Mg_2P_2O_7$, înmulţită cu 100, să arate conţinutul procentual de MgO din silicat?

217. Ce cantitate de magnetit trebuie să se ia la analiză, pentru ca greutatea precipitatului calcinat de Fe_2O_3, înmulţită cu 100, să arate conţinutul procentual de Fe_3O_4 din magnetit?

218. Ce cantitate de clorură de bariu trebuie să se ia la analiza conţinutului de clor, pentru ca greutatea precipitatului de AgCl obţinut, înmulţită cu 50, să arate conţinutul procentual de clor din probă?

219. Ce cantitate de minereu trebuie să se ia la analiza conţinutului de staniu, pentru ca, înmulţind cu 200 greutatea precipitatului calcinat de SnO_2, să se găsească conţinutul procentual de staniu din probă?

220. La analiza unui minereu pentru conţinutul de staniu, care s-a cîntărit sub formă de SnO_2 s-a luat o cantitate de substanţă, egală numeric (în grame) cu dublul conţinutului relativ de Sn în SnO_2, (sau cu alte cuvinte, egal cu dublul factorului) şi s-a obţinut un precipitat de 0,7389 g de SnO_2. Care este conţinutul procentual de staniu din minereu?

221. La analiza clorurei de bariu pentru conţinutul de clor s-a luat o cantitate de substanţă, egală numeric (în grame) cu jumătate din factorul de transformare, şi s-a obţinut un precipitat de 0,1052 g AgCl. Care este conţinutul procentual de clor în proba cercetată de clorură de bariu?

3. SOLUBILITATEA PRECIPITATELOR

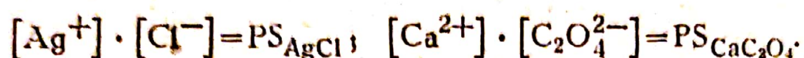
Problemele din acest capitol se rezolvă pe baza *produsului de solubilitate* (PS), o constantă care caracterizează solubilitatea precipitatelor (vezi anexa)[1].

[1]) Vezi şi *Lurie*, tabela 8, sau „Manualul chimistului", vol. III, pag. 515, Goshimizdat, 1952.

Pentru sărurile la care valenţa cationilor este egală cu bazicitatea acidului care formează sarea respectivă, produsul de solubilitate se exprimă prin produsul concentraţiei ionilor, de exemplu:

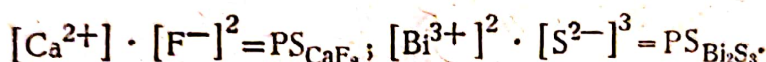


$$[Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = PS_{BaSO_4}; \quad [Al^{3+}] \cdot [PO_4^{3-}] = PS_{AlPO_4};$$



$$[Ag^{+}] \cdot [Cl^{-}] = PS_{AgCl}; \quad [Ca^{2+}] \cdot [C_2O_4^{2-}] = PS_{CaC_2O_4}.$$

Pentru sărurile în care valenţa cationilor nu coincide cu bazicitatea acizilor, produsul de solubilitate se exprimă prin produsele concentraţiilor ionilor, luate la puterile respective:

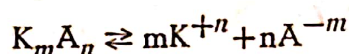


$$[Ca^{2+}] \cdot [F^{-}]^2 = PS_{CaF_2}; \quad [Bi^{3+}]^2 \cdot [S^{2-}]^3 = PS_{Bi_2S_3}.$$

Produsul de solubilitate poate fi calculat după solubilitatea sării în apă pură şi invers, cu ajutorul produsului de solubilitate poate fi calculată solubilitatea unei sări în aceleaşi condiţii.

Mai exact, produsul de solubilitate este egal nu cu produsul concentraţiilor ionilor, ci cu produsul *activităţilor termodinamice* ale acestor ioni.

Dacă o sare K_mA_n se descompune în ioni după ecuaţia:



$$K_mA_n \rightleftarrows mK^{+n} + nA^{-m}$$

atunci produsul de solubilitate este egal cu:

$$PS = [a_K]^m \cdot [a_A]^n,$$

unde: a_K este activitatea cationului K^{+n};

a_A — activitatea anionului A^{-m}.

Inlocuind activităţile ionilor cu concentraţiile lor, înmulţite cu *coeficienţii de activitate* (f), obţinem:

$$PS = [K^{+n}]^m \cdot f_K^m [A^{-m}]^n \cdot f_A^n.$$

De obicei, solubilitatea precipitatelor este mică, iar soluţiile lor saturate sînt foarte diluate şi de aceea coeficienţii de activitate ai ionilor pot fi consideraţi egali cu unitatea. In aceste condiţii, produsul de solubilitate va fi egal cu produsul concentraţiilor ionilor. Pentru precipitatele mai solubile, coeficienţii de activitate nu sînt egali cu unitatea şi de aceea trebuie luaţi în considerare[1]).

Exemplul 1. Solubilitatea Ag_2CO_3 la 20°C este egală cu $3,17 \cdot 10^{-2}$ g/l. Să se calculeze produsul de solubilitate.

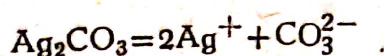
---

[1]) Lurie, pag. 269.

R e z o l v a r e. 1. Se exprimă concentrația Ag_2CO_3 dată în grame la litru; conform enunțului problemei, în moli (molecule-gram) la litru. Pentru aceasta se împarte numărul de grame Ag_2CO_3 la litru, prin greutatea moleculară a Ag_2CO_3:

$$\frac{0{,}0317}{276} = 1{,}15 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l.}$$

2. Să se scrie ecuația de ionizare a Ag_2CO_3:



$$Ag_2CO_3 = 2Ag^{+} + CO_3^{2-}.$$

3. Pe baza ecuației de ionizare se calculează concentrația fiecărui ion. 1 mol Ag_2CO_3 se descompune în 2 ioni-g Ag^{+} și 1 ion-g CO_3^{2-}. Prin urmare, $1{,}15 \cdot 10^{-4}$ mol Ag_2CO_3 dau:

$$2 \cdot 1{,}15 \cdot 10^{-4} \text{ ion-g } Ag^{+} \quad \text{și} \quad 1{,}15 \cdot 10^{-4} \text{ ion-g } CO_3^{2-}.$$

De aici:

$$[Ag^{+}] = 2 \cdot 1{,}15 \cdot 10^{-4}; \quad \text{iar} \quad [CO_3^{2-}] = 1{,}15 \cdot 10^{-4}.$$

4. Pe baza ecuației de ionizare se scrie expresia generală a produsului de solubilitate:

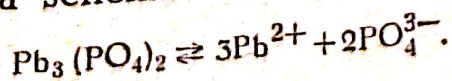
$$[Ag^{+}]^2 \cdot [CO_3^{2-}] = PS_{Ag_2CO_3}.$$

5. Se înlocuiesc în această expresie valorile numerice și se obține valoarea PS:

$$[2 \cdot 1{,}15 \cdot 10^{-4}]^2 \cdot [1{,}15 \cdot 10^{-4}] = PS_{Ag_2CO_3} = 6{,}08 \cdot 10^{-12}.$$

Exemplul II. Produsul de solubilitate al $Pb_3(PO_4)_2$ la 25°C este egal cu $1{,}5 \cdot 10^{-32}$. Să se calculeze solubilitatea acestei sări în grame la litru și concentrația fiecăruia din ioni în soluția saturată la aceeași temperatură.

R e z o l v a r e: 1. In soluție $Pb_3(PO_4)_2$ disociază în proporție de 100% după schema:



$$Pb_3(PO_4)_2 \rightleftarrows 3Pb^{2+} + 2PO_4^{3-}.$$

2. Dacă se notează cu x concentrația molară (mol/l) a soluției saturate de $Pb_3(PO_4)_3$, pe baza ecuației de disociere concentrațiile ionilor sînt egale cu:

$$[Pb^{2+}] = 3x; \quad [PO_4^{3-}] = 2x.$$

3. Expresia generală a produsului de solubilitate este:

$$[Pb^{2+}]^3 \cdot [PO_4^{3-}]^2 = PS_{Pb_3(PO_4)_2} = 1{,}5 \cdot 10^{-32}.$$

4. Se substituie în această ecuaţie valorile algebrice ale concentraţiilor ionilor, date la pt. 2, şi se rezolvă o nouă ecuaţie în raport cu x:

$$(3x)^3 \cdot (2x)^2 = 108x^5 = 1{,}5 \cdot 10^{-32}; \quad x^5 = \frac{1{,}5}{108} \cdot 10^{-32}.$$

$$x = \sqrt[5]{14 \cdot 10^{-35}} = 1{,}69 \cdot 10^{-7} \text{ mol-g/l}.$$

5. Pentru a găsi conţinutul de $Pb_3(PO_4)_2$, Pb^{2+} sau PO_4^{3-} în grame la litru, valoarea găsită în moli la litru trebuie înmulţită respectiv cu greutatea moleculară $Pb_3(PO_4)_2$, triplul greutăţii atomice a Pb sau dublul greutăţii ionice a PO_4^{3-}.

$$1{,}69 \cdot 10^{-7} \cdot 812 = 13{,}7 \cdot 10^{-5};$$
$$1{,}69 \cdot 10^{-7} \cdot 3 \cdot 207 = 10{,}5 \cdot 10^{-5};$$
$$1{,}69 \cdot 10^{-7} \cdot 2 \cdot 95 = 3{,}2 \cdot 10^{-5}.$$

Exemplul III. Să se calculeze solubilitatea $AgNO_2$ în apă la 25°C, în moli la litru, precum şi în grame la litru, de soluţie saturată, ţinîndu-se seama de coeficientul de activitate al ionilor, adică pentru $f < 1$; $PS_{AgNO_2} = 7{,}2 \cdot 10^{-4}$.

Rezolvare: 1. Pentru rezolvarea problemei se va calcula tăria ionică a soluţiei μ şi coeficienţii de activitate f_{Ag^+} şi $f_{NO_2^-}$, care depind de μ.

2. Tăria ionică a soluţiei (se presupune că soluţia nu conţine impurităţi) se calculează după următoarea formulă:

$$\mu = \frac{C_{Ag^+} \cdot Z^2_{Ag^+} + C_{NO_2^-} \cdot Z^2_{NO_2^-}}{2};$$

unde: C — concentraţiile ionilor respectivi;

Z — valenţele ionilor respectivi.

Intr-o soluţie saturată, solubilitatea (concentraţia) $AgNO_2$ este egală cu concentraţia Ag şi egală cu concentraţia NO_2^-; în prima aproximaţie (pentru $f=1$), ea poate fi calculată după ecuaţia (vezi exemplul II. p. 4):

$$S_{AgNO_2} = \sqrt{PS_{AgNO_2^-}} = \sqrt{7{,}2 \cdot 10^{-4}} = 2{,}7 \cdot 10^{-4} = 2{,}7 \cdot 10^{-2} \text{mol-g/l}.$$

Prin urmare,

$$C_{Ag^+} = C_{NO_2^-} = 2{,}7 \cdot 10^{-2}.$$

Deoarece

$$Z_{Ag^+} = 1 \quad \text{şi} \quad Z_{NO_2^-} = 1,$$

atunci

$$\mu=\frac{2{,}7\cdot 10^{-2}\cdot 1^2+2{,}7\cdot 10^{-2}\cdot 1^2}{2}=2{,}7\cdot 10^{-2}.$$

3. Cunoscind tăria ionică a soluției, coeficienții de activitate ai ionilor pot fi găsiți in tabele [1]). In cazul de față, pentru $\mu=2{,}7\cdot 10^{-2}\cong 0{,}03$, ei corespund unor valori de aproximativ 0,85 (intre 0,87 și 0,81).

Coeficienții de activitate pot fi calculați și după formula:

$$\log f=-0{,}5\cdot Z^2\cdot\sqrt{\mu}.$$

In cazul de față

$$\log f_{Ag^+}=-0{,}5\cdot 1^2-\sqrt{2{,}7\cdot 10^{-2}}=-0{,}0819=\bar{1}{,}1981$$

de unde

$$f=0{,}83.$$

4. Ecuația generală pentru PS_{AgNO_2} (pentru $f<1$) are forma:

$$PS_{AgNO_2}=[Ag^+]f_{Ag}\cdot[NO_2^-]f_{NO_2^-}=7{,}2\cdot 10^{-4}.$$

Deoarece solubilitatea sau concentrația $AgNO_2$ este egală cu concentrația Ag^+ și egală cu concentrația NO_2^-, atunci, (mai exact decit la pt. 2):

$$S_{AgNO_2}=\sqrt{\frac{7{,}2\cdot 10^{-4}}{(0{,}85)^2}}=3{,}24\cdot 10^{-2}\text{mol/l},$$

sau (inmulțind cu greutatea moleculară a $AgNO_2$):

$$0{,}032\cdot 154=4{,}99\text{ g/l}.$$

Dacă coeficienții de activitate se consideră egali cu unitatea, atunci:

$$S_{AgNO_2}=0{,}027\text{ mol/l}\quad\text{sau}\quad 4{,}09\text{ g/l}.$$

Exemplul IV. Să se calculeze solubilitatea Ag_2CO_3 la 25°C, și concentrațiile ionilor Ag^+ și CO_3^{2-} in gram la litru ținind seama de coeficienții de activitate ai ionilor, adică pentru $f<1$;

$$PS_{Ag_2CO_3}=6{,}15\cdot 10^{-12}.$$

Rezolvare. 1. Acest exemplu se rezolvă analog cu exemplul III, cu deosebirea că in cazul de față sarea conține un ion bivalent.

2. Tăria ionică a soluției este:

$$\mu=\frac{C_{Ag}\cdot Z_{Ag}^2+C_{CO_3^{2-}}-Z_{CO_3^{2-}}^2}{2}$$

unde: C — sint concentrațiile ionilor respectivi și
Z — valențele lor.

---

[1]) Vezi anexa sau Lurie pag. 270.

In soluție saturată, solubilitatea (concentrația) Ag_2CO_3 este egală cu concentrația CO_3^{2-} și de două ori mai mică decît concentrația Ag^+. Ea poate fi calculată în prima aproximație și pentru $f=1$, în modul următor:

$$S_{Ag_2CO_3}=\sqrt[3]{\frac{PS_{Ag_2CO_3}}{4}}=\sqrt[3]{\frac{6{,}15\cdot10^{-12}}{4}}=1{,}15\cdot10^{-4}\ \text{mol}\cdot\text{g/l}.$$

prin urmare:

$$C_{CO_3}=1{,}15\cdot10^{-4}\ \text{mol/l};$$

$$C_{Ag^+}=2\cdot1{,}15\cdot10^{-4}=2{,}30\cdot10^{-4}\ \text{mol}\cdot\text{g/l}.$$

Dat fiind că

$$Z_{Ag^+}=1 \quad \text{și} \quad Z_{CO_3^{2-}}=2$$

avem

$$\mu=\frac{2{,}30\cdot10^{-4}\cdot1^2+1{,}15\cdot10^{-4}\cdot2^2}{2}=3{,}45\cdot10^{-4}.$$

3. Coeficienții de activitate pentru ionii Ag^+ și CO_3^{2-} se pot găsi analog cu exemplul precedent, cunoscînd valoarea lui μ din tabelă (vezi anexa).

Coeficienții de activitate ai ionilor pot fi calculați după următoarea formulă simplificată:

$$\log f=-0{,}5\cdot Z^2\sqrt{\mu}$$

deci

$$\log f_{Ag^+}=-0{,}5\cdot1^2\cdot\sqrt{3{,}45\cdot10^{-4}}=-0{,}00925=\bar{1}{,}9908$$

de unde

$$f_{Ag}=0{,}9789\cong0{,}98;$$

$$\log f_{CO_3^{2-}}=-0{,}5\cdot2^2\cdot\sqrt{3{,}45\cdot10^{-4}}=-0{,}03700=\bar{1}{,}9630$$

de unde

$$f_{CO_3^{2-}}=0{,}9184\cong0{,}92.$$

4. In concordanță cu pt. 1, ecuația lui $PS_{Ag_2CO_3}$ (pentru $f<1$) are forma:

$$PS_{Ag_2CO_3}=[Ag^+]^2\cdot f_{Ag}^2\cdot[CO_3^{2-}]\cdot f_{CO_3^{2-}}.$$

De aci solubilitatea Ag_2CO_3 în a doua aproximație pentru $f_{Ag^+}=0{,}98$ și $f_{CO_3^{2-}}=0{,}92$ (vezi exemplu II. pt. 4) este:

$$S_{Ag_2CO_3}=\sqrt{\frac{PS_{Ag_2CO_3}}{4\cdot0{,}98^2\cdot0{,}92}}=\sqrt{\frac{6{,}15\cdot10^{-12}}{4\cdot0{,}98^2\cdot0{,}92}}=1{,}20\cdot10^{-4}\ \text{mol/l}.$$

sau (înmulțind cu greutatea moleculară a Ag_2CO_3):

$$1{,}2\cdot10^{-4}\cdot275{,}7=0{,}0331\ \text{g/l}$$

Concentrația Ag^+ este

$$[Ag^+]=2\cdot1{,}2\cdot10^{-4}=2{,}4\cdot10^{-4}\ \text{mol/l},$$

sau (înmulţind cu greutatea atomică a Ag):

$$2,4 \cdot 10^{-4} \cdot 107,9 = 0,026 \text{ g/l}.$$

Concentraţia CO_3^{2-} este:

$$[CO_3^{2-}] = [Ag_2CO_3] = 1,20 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l},$$

sau (înmulţind cu greutatea ionică a CO_3^{2-}):

$$1,20 \cdot 10^{-4} \cdot 60,01 = 0,0072 \text{ g/l}.$$

PROBLEME

222. Să se calculeze produsul de solubilitate al $CaCO_3$, dacă 1 l soluţie saturată la 25°C conţine $6,93 \cdot 10^{-2}$g din această sare.

223. Cîte grame de $BaCrO_4$ se găsesc în 200 ml din soluţia saturată a acestei sări, dacă produsul de solubilitate a $BaCrO_4$ la 25°C este egal cu $2,4 \cdot 10^{-10}$?

224. Pentru a satura 200 ml apă, sînt necesare 0,71 mg cromat de bariu. Să se calculeze PS_{BaCrO_4}.

225. Produsele de solubilitate la 25°C ale $PbSO_4$, $MgCO_3$, $BaCrO_4$ şi $Zn(OH)_2$ sînt:

$$PS_{PbSO_4} = 1,8 \cdot 10^{-8}; \quad PS_{MgCO_3} = 1,0 \cdot 10^{-5}.$$

$$PS_{BaCrO_4} = 2,4 \cdot 10^{-10}; \quad PS_{Zn(OH)_2} = 1,0 \cdot 10^{-17}.$$

Să se determine concentraţiile ionilor:

a) Pb^{2+}; b) Mg^{2+}; c) Ba^{2+} şi d) Zn^{2+} în grame la litru soluţie saturată a fiecăreia din sărurile enumerate.

226. La 18°C, $PS_{CaF_2} = 3,4 \cdot 10^{-11}$. Care este concentraţia ionului Ca^{2+}, în g/l, într-o soluţie saturată de CaF_2 la aceeaşi temperatură?

227. Cîte grame de: a) ion Pb^{2+} şi b) ion J^- se găsesc în 1 ml soluţie saturată de PbJ_2, dacă la 25°C, $PS_{PbJ_2} = 8,7 \cdot 10^{-9}$?

228. Solubilitatea CaC_2O_4 la 18°C $= 4,2 \cdot 10^{-5}$ mol/l. Să se calculeze $PS_{CaC_2O_4}$ la aceeaşi temperatură.

229. Produsul de solubilitate al oxalatului de calciu este egal cu $2 \cdot 10^{-9}$ mol/l. Cîtă apă va trebui pentru a dizolva 1 g din această sare?

230. Solubilitatea Ag_3PO_4 la 20°C este egală cu $6,9 \cdot 10^{-3}$ g/l. Să se calculeze $PS_{Ag_3PO_4}$ la aceeași temperatură.

231. Care este diferența (în grame) între cantitatea de argint care se găsește în 400 ml soluție saturată de AgBr ($PS_{AgBr} = 4,0 \cdot 10^{-13}$) și cantitatea de argint care se găsește în 400 ml soluție saturată de AgCl · ($PS_{AgCl} = 1,0 \cdot 10^{-10}$) la 20°C?

232. Cîte grame de ion Ag^+ se găsesc în 1 l soluție saturată de Ag_2SO_4, dacă $PS_{Ag_2SO_4} = 7,7 \cdot 10^{-5}$? Se poate determina cantitativ argintul sub formă de sulfat?

233. Se va forma un precipitat de AgCl, dacă 10 ml soluție $AgNO_3$ 0,01 m se adaugă 10 ml soluție de NaCl 0,01 m[1])?

234. Se va produce precipitarea AgCl, dacă 10 ml soluție de $AgNO_3$ 0,1 m se diluează în așa fel ca concentrația ei să ajungă la 0,00001 m și apoi se amestecă cu un volum egal de acid clorhidric 0,00001 m?[1])

235. Solubilitatea $Ce_2(C_2O_4)_3$ este egală cu $4,1 \cdot 10^{-4}$ în 1 l soluție saturată. Să se calculeze: a) solubilitatea acestei sări în moli la litru și b) produsul ei de solu·ilitate.

236. Să se calculeze cîte grame de bariu s-au pierdut la spălarea unui precipitat de cromat de bariu cu 120 ml apă. La spălare apa s-a saturat cu cromat de bariu în proporție de 50%: $PS_{BaCrO_4} = 1,6 \cdot 10^{-10}$ (18°C).

237. I. Să se determine normalitatea și molaritatea unor soluții saturate de hidroxizi, ale căror produse de solubilitate sînt date mai jos:

a) $PS_{Co(OH)_2} = 1,6 \cdot 10^{-18}$ (la 18°C);

b) $PS_{(AgOH)} = 1,52 \cdot 10^{-8}$ (la 20°C);

c) $PS_{Fe(OH)_2} = 4,8 \cdot 10^{-16}$ (la 25°C);

d) $PS_{Fe(OH)_3} = 3,8 \cdot 10^{-38}$ (la 25°C).

II. Cîte miligrame din fiecare din hidroxizii enumerați se găsesc în 1 l soluție saturată?

238. Să se determine $PS_{MgNH_4PO_4}$ dacă 300 ml soluție saturată de $MgNH_4PO_4$ conțin $2,58 \cdot 10^{-3}$ din această sare?

239. $PS_{CaC_2O_4} = 1,78 \cdot 10^{-9}$ (la 18°C). Să se calculeze: a) solubilitatea acestei sări într-o soluție de $(NH_4)_2C_2O_4$ 0,05 m; b) de cîte ori va fi mai mică această solubilitate față de solubilitatea în apă pură?

---

[1]) Se știe că precipitatul se depune cînd produsul concentrației ionilor n soluție întrece produsul de solubilitate.



240. $PS_{AgCl} = 1{,}56 \cdot 10^{-10}$ (la 25°C). De cîte ori va scădea concentrația AgCl, dacă la soluția ei apoasă saturată se va adăuga KCl într-o astfel de cantitate încît molaritatea acesteia din urmă să fie egală cu 0,1?

241. La 100 mg soluție saturată de clorură de argint s-au adăugat 1,7 mg azotat de argint. Să se calculeze concentrația ionilor de clor în soluție: $PS_{AgCl} = 2 \cdot 10^{-10}$.

242. $PS_{SrSO_4} = 2{,}8 \cdot 10^{-7}$ (la 25°C). Se va forma un precipitat de $SrSO_4$ dacă se amestecă volume egale de soluții 0,001 n de $SrCl_2$ și K_2SO_4?

243. De cîteori va scădea concentrația ionilor Ag^+ într-o soluție saturată de AgCl, dacă la aceasta i se va adăuga atîta acid clorhidric, încît concentrația HCl în soluție să fie egală cu 0,03 m; $PS_{AgCl} = 1{,}0 \cdot 10^{-10}$ (la 20°C)?

244. Să se determine concentrația Ag^+ într-o soluție saturată de AgCl care, înafară de AgCl, mai conține un exces de Cl^-. Concentrația Cl^- în această soluție este egală cu $6 \cdot 10^{-3}$ ioni-g/l; $PS_{AgCl} = 1{,}56 \cdot 10^{-10}$ (la 25°C).

245. Să se determine concentrația OH^- în soluție, necesară pentru formarea unui precipitat de $Fe(OH)_3$ dintr-o soluție de $FeCl_3$ 0,1 m; $PS_{Fe(OH)_3} = 3{,}8 \cdot 10^{-38}$ (la 25°C).

246. Să se calculeze concentrația ionilor OH^-, la care este posibilă precipitarea $Mg(OH)_2$ dintr-o soluție de $MgSO_4$ 0,1 m; $PS_{Mg(OH)_2} = 5{,}0 \cdot 10^{-12}$ (la 25°C).

247. S-au amestecat volume egale dintr-o soluție de $MgSO_4$, 0,2 m și o soluție de NH_4OH 0,2 m. In acest amestec s-a adăugat o soluție de NH_4Cl, a cărei concentrație a fost adusă la 0,2 m. Se va precipita $Mg(OH)_2$, în aceste condiții, dacă se știe că $PS_{Mg(OH)_2} = 5{,}0 \cdot 10^{-12}$, iar constanta de disociere a NH_4OH este egală cu $1{,}8 \cdot 10^{-5}$?

248. La o soluție conținînd Cl^- și CrO_4^{2-} s-a adăugat picătură cu picătură, azotat de argint. Concentrația ionilor CrO_4^{2-} în soluție este egală cu 0,1 ion-g/l. Să se calculeze: a) la ce concentrație minimă a ionilor de clor în soluție va începe precipitarea Ag_2CrO_4 și b) cîte grame de clor se vor găsi în acest caz în 1 l soluție? $PS_{AgCl} = 1{,}56 \cdot 10^{-10}$; $PS_{Ag_2CrO_4} = 4{,}05 \cdot 10^{-12}$ (la 25°C).

249. O soluție de 1 l conține 20 mg Ag^{+} și 20 mg Pb^{2+}. Ce sare va precipita întîi, dacă la această soluție se adaugă K_2CrO_4, picătură cu picătură? $PS_{Ag_2CrO_4} = 4{,}05 \cdot 10^{-12}$; $PS_{PbCrO_4} = 1{,}8 \cdot 10^{-14}$ (la 25°C).

250. Produsul de solubilitate al Ag_3PO_4 este egal cu $1{,}8 \cdot 10^{-18}$, iar produsul de solubilitate al $Ag_2CrO_4 = 4{,}05 \cdot 10^{-12}$. Care din aceste săruri va da concentrația mai mică de Ag^{+} într-o soluție saturată?

251. La 10 ml $AgNO_3$ 0,1 n s-au adăugat 10 ml soluție de KCl 0,1 n și 480 ml apă. Se se calculeze: a) cîte grame de AgCl au rămas în soluție: b) cîte grame de AgCl au precipitat; c) cîte procente din cantitatea totală de AgCl au rămas în soluție.

252. La 10 ml $AgNO_3$ 0,1 n s-au adăugat 15 ml KCl 0,1 n și 475 ml apă. Să se calculeze: a) cîte grame de AgCl rămîn în soluție și b) de cîte ori va fi mai mică cantitatea de AgCl găsită în problema 251.

253. Pentru precipitarea Ca^{2+} s-a folosit un exces de $(NH_4)_2C_2O_4$. Deasupra precipitatului de CaC_2O_4 format au rămas 200 ml soluție de $(NH_4)_2C_2O_4$ 0,1 m. Cît Ca^{2+} a rămas în soluție?

254. Cîte grame de sulfat de bariu se dizolvă la spălarea lui cu: a) 250 ml apă pură; b) 250 ml apă, conținînd 0,83 g sulfat de amoniu (se va ține seama de coeficienții de activitate ai ionilor)?

255. Un precipitat de CaC_2O_4 a fost spălat cu 250 ml soluție $(NH_4)_2C_2O_4$ 1%. Cît Ca^{2+} se pierde din precipitatul de CaC_2O_4 prin dizolvarea lui în lichidul de spălare?

256. Un precipitat de BaC_2O_4 ($PS_{BaC_2O_4} = 1{,}62 \cdot 10^{-7}$) a fost tratat cu o soluție de K_2SO_4. Să se determine: a) dacă se formează cu acest prilej un precipitat de $BaSO_4$ ($PS_{BaSO_4} = 1{,}1 \cdot 10^{-10}$); și b) la ce proporții în concentrații într-o soluție saturată conținînd $BaSO_4$ și BaC_2O_4 se stabilește echilibrul?

257. $PS_{AgCl} = 1{,}56 \cdot 10^{-10}$ (la 25°C), iar $f < 1$. Să se calculeze, ținîndu-se seama de coeficienții de activitate: a) solubilitatea AgCl (în g/l) și b) concentrația ionilor Ag^{+} în soluția saturată de AgCl (în g/l).

258. Să se calculeze, ținîndu-se seama de coeficienții de activitate (în g/l): a) solubilitatea CaF_2; b) concentrația Ca^{2+} și c) concentrația F^{-} în soluția saturată de CaF_2. La 18°C, $PS_{CaF_2} = 3{,}4 \cdot 10^{-11}$; $f < 1$.

III. ANALIZA VOLUMETRICĂ

In analiza volumetrică, cantitatea de substanță analizată se calculează după volumul soluției consumat la titrare și după concentrația acestei soluții.

Este necesar să se cunoască cît mai bine din manual modurile uzitate de exprimare și denumire a concentrațiilor. Mai jos se dă un scurt rezumat al lor.

1. *Titrul în raport cu soluția de lucru* (sau simplu titrul) arată greutatea în grame a substanței, conținută în 1 ml soluție de lucru și se notează cu T_M unde M este formula substanței existentă în soluția de lucru (de exemplu T_{HCl}= = 0,003610 înseamnă că 1 ml soluție conține 0,003610 g HCl)[1].

2. *Titrul în raport cu substanța analizată* arată greutatea, în grame, de substanță analizată care corespunde la 1 ml soluție de lucru (de exemplu care reacționează cu 1 ml din această soluție). Acest titru se notează cu T_{M_1/M_2}, unde M_1 este formula substanței conținute în soluția de lucru, iar M_2 — formula substanței analizate. Astfel $T_{H_2SO_4/CaO}$ = 0,002800 înseamnă că 1 ml soluție de acid sulfuric poate neutraliza 0,002800 g CaO[2].

3. Concentrația molară sau *molaritatea* unei soluții se exprimă prin numărul de molecule-gram (moli) substanță dizolvată, conținut în 1 litru soluție sau molecule-miligram la 1 ml soluție.

---

[1]) Este mai practic să se exprime titrul nu în grame de substanță conținută în 1 ml soluție de lucru, ci în miligrame substanță; de exemplu T_{HCl} = 3,610 mg/ml.

[2]) La fel ca și în cazul precedent, este mai practic să se exprime titrul în raport cu substanța analizată, nu în grame de substanță analizată, care corespund la 1 ml soluție de lucru, ci în miligrame din această substanță, de exemplu $T_{H_2SO_4/CaO}$ = (2,800) mg/ml.

Molaritatea se notează de obicei cu litera M sau în text cu m, după cifra respectivă. De exemplu, dacă molaritatea unei soluții de H_3PO_4 este egală cu 0,1825, se scrie $M_{H_3PO_4}=0{,}1825$ sau soluție de H_3PO_4 0,1825 m.

4. *Normalitatea* unei soluții se exprimă prin numărul echivalenți-gram substanță la 1 litru soluție sau, ceea ce este același lucru, prin numărul de echivalenți-miligram la ml soluție (numărul de echivalenți-gram/l este egal cu numărul de echivalenți-miligram/ml[1]). Deoarece numărul de echivalenți-gram de substanțe, care reacționează între ele, este totdeauna egal, normalitatea arată nu numai numărul de echivalenți-gram ai substanței dizolvate într-un litru de soluție, ci și ai oricărei alte substanțe care reacționează cu 1 litru din soluția dată, sau, ceea ce este același lucru, numărul de echivalenți-milgram din orice substanță, care reacționează cu 1 ml soluție.

Normalitatea se notează de obicei cu literile N înaintea cifrei sau n după cifra respectivă. De exemplu, expresia H_2SO_4 0,1225 n arată că 1 litru din această soluție conține 0,1225 echivalenți-gram H_2SO_4 sau că 1 ml soluție conține 0,1225 echivalenți-mg H_2SO_4. Totodată, aceasta înseamnă că fiecare mililitru din soluția dată poate reacționa, de exemplu, cu 0,1225 echivalenți-mg CaO sau cu 0,1225 echivalenți-mg Na_2CO_3.

Produsul dintre volumul soluției de lucru, consumat la titrare (V) și concentrația acestei soluții (C) exprimă cantitatea de substanță (q) care se găsește în acest volum de soluție de lucru sau revine la acest volum:

$$q=V\cdot C.$$

In funcție de modul de exprimare al concentrației soluției de lucru, acest produs, arată fie cantitatea de substanță conținută în volumul dat de soluție de lucru, fie cantitatea de substanță care reacționează cu acest volum de soluție de lucru. Unitatea de măsură în care se obține cantitatea de substanță, depinde de asemenea de modul de exprimare a concentrației soluției de lucru.

In felul acesta, în cazul determinării cantității de CaO prin titrare cu acid clorhidric pot fi obținute următoarele expresii

---

[1]) De multe ori, normalitatea unei soluții nu se notează direct, ci prin așa numitul *coeficient de normalitate* (K), care exprimă raportul dintre normalitatea soluției date și normalitatea cerută la prepararea ei. In acest caz, concentrația unei soluții nu se exprimă printr-o singură cifră ci prin două, ca de exemplu: HCl 0,1 n, $K=0{,}954$. Acest mod de exprimare a concentrației este mai puțin practic; in exemplul de față este mai simplu să se noteze concentrația cu un singur număr: HCl 0,0954 n.

pentru produsul dintre concentrația acidului clorhidric și volumul lui (V ml):

1) $T_{HCl} \cdot V_{HCl} = a$ g HCl;

2) $T_{HCl/CaO} \cdot V_{HCl} = b$ g CaO;

3) $M_{HCl} \cdot V_{HCl} = b$ mol·mg HCl;

4) $N_{HCl} \cdot V_{HCl} = d$ val·mg HCl $= d$ val·mg CaO.

Metodele de calculare a cantității de substanță analizată depind de modul de exprimare al concentrației soluției de lucru.

Astfel, în exemplul de mai sus, numai în al doilea caz se obține direct cantitatea căutată de CaO în grame, în celelalte cazuri, pentru calcularea acestei cantități (x) este necesar să se folosească greutățile moleculare ale HCl–36,46 și CaO–56,08 (sau mai bine greutățile lor echivalente – 36,46 și 28,04).

1) $x = a \cdot \frac{56{,}08}{2 \cdot 36{,}46} = a \cdot \frac{28{,}04}{36{,}46}$ g CaO;

2) $x = b$ g CaO.

3) Numărul de molecule-miligram de CaO este egal cu $^1/_2\ c$, deci

$$x = {}^1/_2\, c \cdot 56{,}08 \text{ mg CaO} \quad \text{sau} \quad {}^1/_2\, c \cdot \frac{56{,}08}{1\,000} \text{ g CaO}.$$

4) Numărul de echivalenți-miligram de CaO este egal cu numărul de echivalenți-miligram de HCl și egal cu d, deci

$$x = d \cdot 28{,}04 \text{ mg CaO, adică } d \cdot \frac{28{,}04}{1\,000} \text{ g CaO}.$$

La rezolvarea problemelor de analiză volumetrică, în special atunci cînd concentrația soluției de lucru este exprimată în unități de normalitate, este necesar să se înțeleagă clar ce este greutatea echivalentă a unei substanțe. De aceea, înainte de a rezolva problemele din acest capitol, vor trebui citite din manual capitolele care tratează această mărime.

In pagina 9 (precum și în problemele 3 și 4) se dau noțiuni generale despre greutatea echivalentă. In completare trebuie să atragem atenția asupra următoarelor.

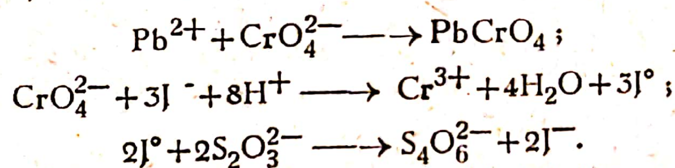
In analiza volumetrică, greutatea echivalentă a unei substanțe se ia ca o fracțiune a greutății moleculare, care corespunde unui echivalent (unei sarcini active) *în reacția de titrare dată.*

De exemplu, la titrarea H_3PO_4 cu alcali pînă la schimbarea culorii metiloranjului, ceea ce corespunde reacției de neutrali-

zare pînă la NaH_2PO_4, greutatea echivalentă a H_3PO_4 este egală cu greutatea lui moleculară; la titrarea pînă la schimbarea culorii fenolftaleinei, cînd H_3PO_4 este neutralizat pînă la Na_2HPO_4, greutatea lui echivalentă este egală însă cu jumătate din greutatea moleculară, sau, la titrarea fierului bivalent cu un oxidant oarecare (de exemplu $KMnO_4$ sau $K_2Cr_2O_7$), greutatea echivalentă a fierului, deşi el este bivalent, este egală cu greutatea atomică a fierului şi nu cu jumătatea ei, deoarece în reacţia de oxido-reducere 1 ion Fe^{++} cedează oxidantului un electron ($Fe^{2+} + e \rightarrow Fe^{3+}$).

Cînd determinarea se face nu printr-o recţie, ci prin cîteva reacţii consecutive, ca greutate echivalentă a substanţei analizate se ia fracţiunea de greutate moleculară care corespunde unităţii de greutate echivalentă a substanţei soluţiei de lucru.

De exemplu, Pb se determină după schema:



$$Pb^{2+} + CrO_4^{2-} \longrightarrow PbCrO_4;$$
$$CrO_4^{2-} + 3J^- + 8H^+ \longrightarrow Cr^{3+} + 4H_2O + 3J^\circ;$$
$$2J^\circ + 2S_2O_3^{2-} \longrightarrow S_4O_6^{2-} + 2J^-.$$

In această determinare cantitatea de plumb se calculează după cantitatea de tiosulfat consumată. Greutatea echivalentă a acestuia este egală cu greutatea lui moleculară, deoarece ionul $S_2O_3^{2-}$ cedează ionilor J^- un electron. Ionul de plumb corespunde la 1 ion CrO_4^{2-}, adică la 3 ioni de iod şi 3 molecule de $Na_2S_2O_3$, ceea ce corespunde la trei echivalenţi de tiosulfat. De aceea greutatea echivalentă a plumbului, deşi el este bivalent, se ia egală nu cu *jumătatea* din greutatea atomică, ci *cu o treime* din ea.

Exprimarea concentraţiei soluţiilor cu ajutorul normalităţilor lor este deosebit de practică în calcule, atunci cînd se compară concentraţiile a două soluţii, care reacţionează între ele. Dat fiind că numărul de echivalenţi-miligram a uneia din substanţele reactante este egal cu numărul de echivalenţi-miligram a celeilalte, în cazul cînd la V_1 ml dintr-o soluţie se consumă, la titrare, V_2 ml din cealaltă, se obţine o relaţie simplă:

$$N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_3 \quad \text{sau} \quad \frac{N_1}{N_2} = \frac{V_2}{V_1},$$

adică, normalităţile soluţiilor sînt invers proporţionale cu volumele reactante.

Printre problemele care se rezolvă în volumetrie se numără şi problemele în legătură cu calculul capacităţii vaselor de

măsură, cu erorile de analiză, cu calculul concentrației ionilor în soluția de titrat, etc. Indicații generale pentru rezolvarea acestor probleme sînt date în capitolele respective.

1. PROBLEME GENERALE

(DETERMINAREA VOLUMULUI VASELOR, CALCULUL ERORILOR DE MĂSURĂ)

Determinarea volumului unui vas (cotarea) se face prin determinarea greutății (masei) apei, care poate încăpea în vas; greutatea apei se împarte apoi, la densitatea ei, la temperatura dată.

Pentru determinarea greutății reale a apei, trebuie să se corecteze greutatea găsită la cîntărire, deoare ce greutățile dislocuiesc o altă cantitate de aer decît vasul cu apă și deci, pierderea în greutate la aer, nu este aceeași (vezi pag. 24).

Inafară de aceasta, la determinare, trebuie să se țină seama de faptul că prin variații de temperatură, variază atît volumul vasului, cît și volumul dat de lichid.

In acest capitol se dau și probleme de calcul a erorilor la analiza volumetrică, legate de erorile la măsurarea volumelor și la cîntărire. Indicațiile pentru rezolvarea acestor probleme sînt date în pag. 11—15 (vezi și problemele 24–32).

PROBLEME

259. a) Cîți mililitri de apă încap într-un balon de 100 ml, cotat la 20°C, atunci cînd el este umplut pînă la semn, la 12°C?

b) Care va fi eroarea procentuală, dacă la această temperatură (12°C) volumul apei se consideră egal cu 100 ml („normali") (adică cu volumul, la aceeași temperatură, al unei cantități de apă care ocupă la 20°C 100 ml)?

260. a) Cîte grame apă trebuie cîntărite la 14°C cu greutăți de alamă (densitatea alamei 8,4) pentru cotarea unui balon de 200 ml la 20°C.

b) Care va fi eroarea procentuală, dacă la cotare se cîntăresc exact 200 g apă?

261. Care este volumul unui balon la 20°C dacă la 15°C în el încap 99,770 g apă distilată (apa s-a cîntărit cu greutăți din alamă a cărei densitate este 8,4)?

262. Densitatea relativă a acidului sulfuric la 15°C în raport cu apa, la aceeași temperatură ($d_{15°}^{15°}$) este egală cu 1,112. Densitatea apei la 15°C este egală cu 0,9991. Să se calculeze densitatea acidului la 15°C în raport cu densitatea apei 4°C ($d_{4°}^{15°}$).

263. Care va fi eroarea dacă titrul unei soluţii de lucru (etalon) de H_2SO_4 0,1 n se stabileşte la 15°C, iar soluţia se foloseşte la 25°C?

264. Care este eroarea procentuală la măsurarea următoarelor volume: a) 1 ml; b) 10 ml; c) 20 ml; d) 40 ml, dacă eroarea absolută a măsurătorilor (Δ_{abs}) a fost în toate cazurile egală cu ±0,02 ml?

265. La determinările repetate ale normalităţii unei soluţii de acid clorhidric s-au obţinut următoarele numere: 1) 0,2133; 2) 0,2134; 3) 0,2122; 4) 0,2131. Să se găsească: a) diferenţele dintre numere, în procente; b) valoarea medie a normalităţii; şi c) diferenţele de la valoarea medie a normalităţii.

266. Să se calculeze eroarea la stabilirea unui titru, dacă la titrarea unei probe cîntărite (q) de substanţă, cu o greutate de aproximativ 200 mg s-au consumat aproximativ 20 ml (V) soluţie. Cîntărirea la balanţa analitică şi măsurarea volumului cu biureta s-a făcut cu exactitatea obişnuită (±0,1 mg şi ±0,02 ml). Titrul s-a calculat după formula:

$$T = \frac{q \cdot E_1}{V \cdot E_2}$$

unde, E_1 şi E_2 sînt greutăţile echivalente.

267. Să se calculeze eroarea la stabilirea titrului unei soluţii de acid clorhidric cu ajutorul boraxului, datorită prezenţei în borax a 0,3% impurităţi care nu reacţionează cu acidul. Titrul s-a calculat după formula dată la problema 266 (q — greutatea probei de borax).

268. Să se calculeze eroarea procentuală la determinarea unui titru, dacă la titrare s-au consumat aproximativ 20 ml soluţie şi titrarea s-a terminat (după schimbarea culorii indicatorului) cu un exces de două picături faţă de punctul de echivalenţă (1 picătură este egală cu ≅0,05 ml). Titrul s-a calculat după formula dată la problema 266.

269. Să se calculeze eroarea procentuală la determinarea cantităţii de H_2SO_4 dintr-o soluţie, la titrarea lui cu o soluţie de NaOH, dacă observarea punctului de echivalenţă şi măsurarea volumului s-a făcut cu o eroare de ±0,05 ml. Pentru titrare s-a consumat aproximativ 15 ml (V) soluţie de NaOH, iar titrul acestei soluţii (T) a fost determinat cu o eroare de +0,2%. Cantitatea de H_2SO_4 (q) se calculează după formula:

$$q = T \cdot V \cdot \frac{E_1}{E_2}$$

unde E_1 şi E_2 sînt greutăţile echivalente ale H_2SO_4 şi NaOH.

270. Normalitatea unei soluţii de NaOH s-a determinat cu ajutorul unei soluţii de acid clorhidric, a cărei titru a fost determinat în raport cu boraxul. Pentru titrarea probelor cîntărite de borax (q mg) s-au consumat aproximativ 20 ml HCl (V), iar pentru titrarea 25 ml NaOH (V_1), aproximativ 30 ml HCl (V_2).

In ambele cazuri, eroarea de titrare a reprezentat un exces de o picătură (0,05 ml) din soluţia de HCl.

Care este eroarea la determinarea normalităţii soluţiei de NaOH în două cazuri: a) dacă se neglijează erorile la cîntărirea boraxului şi erorile la citirea volumului soluţiei pe biuretă; b) dacă se ţine seama că probele de borax de aproximativ 700 mg s-au cîntărit ca de obicei cu o exactitate de $\pm 0{,}1$ mg iar volumele soluţiilor s-au măsurat cu biureta cu o exactitate de $\pm 0{,}02$ ml?

Normalităţile soluţiilor de HCl şi NaOH se calculează după formulele:

$$N_{HCl} = \frac{q}{V \cdot E_{borax}}$$

(unde E este greutatea echivalentă);

$$N_{NaOH} = N_{HCl} \frac{V_2}{V_1}.$$

2. METODA NEUTRALIZĂRII

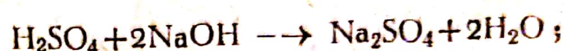
Inainte de rezolvarea problemelor din acest capitol, se va citi din manual, cum se determină:

1) titrul HCl;
2) titrul KOH;
3) un acid (H_2SO_4 · CH_3COOH, H_3PO_4 şi alţii);
4) o bază (NH_4OH ş. a.);
5) un amestec de NaOH şi Na_2CO_3;
6) un amestec de $NaHCO_3$ şi Na_2CO_3;
7) duritatea apei: totală, temporară (carbonaţii), permanentă;
8) NH_4^+;
9) NO_3^-;
10) Mg^{2+}, prin titrarea cu $MgNH_4PO_4$;
11) azotul în compuşii organici;
12) P_2O_5, prin titrarea precipitatului fosfomolibdenic cu o soluţie de NaOH.

Se vor scrie ecuaţiile reacţiilor pentru aceste determinări şi se vor scoate valorile care trebuie cunoscute (greutatea sub-

stanței, volumele soluțiilor reactante, concentrațiile lor, greutățile echivalente) pentru calculul cantității de substanță de determinat (sau concentrația soluției analizate).

De exemplu, pentru determinarea unei cantități de H_2SO_4 $q_{H_2SO_4}$ (p. 3), ecuația reacției este:



$$H_2SO_4 + 2NaOH \longrightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O;$$

datele pentru calcul sînt:

$$V_{NaOH};\ T_{NaOH};\ \text{echivalentul } H_2SO_4 \text{ și echivalentul } NaOH;$$

sau

$$V_{NaOH};\ N_{NaOH} \text{ și echivalentul } H_2SO_4.$$

PROBLEME

Echivalenți [1])

271. Care sînt greutățile echivalente în reacțiile de neutralizare ale următoarelor substanțe: a) KOH; b) $KHSO_4$; c) K_2O; d) H_2SO_4; e) N_2O_5; f) $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$; g) NH_3; h) SO_2; i) $KHC_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$; j) $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$; k) $HC_2H_3O_2$?

272. Care sînt greutățile echivalente ale următoarelor substanțe:

a) Na_2CO_3 la titrarea în prezența fenolftaleinei ($\rightarrow NaHCO_3$) sau în prezența metiloranjului ($\rightarrow H_2CO_3$);

b) $NaHCO_3$ la titrarea pînă la H_2CO_3 sau pînă la Na_2CO_3;

c) H_3PO_4 la titrarea în prezența fenolftaleinei ($\rightarrow Na_2HPO_4$); sau în prezența metiloranjului ($\rightarrow NaH_2PO_4$).

d) B_2O_3 la titrarea H_3BO_3 cu soluție de NaOH în prezența fenolftaleinei și glicerinei ($\rightarrow$complexul NaH_2BO_3 cu glicerina);

e) azotul la derminarea sub formă de NH_3, cînd amoniacul este absorbit de o soluție de HCl, iar excesul acesteia se titrează cu o soluție de NaOH;

f) P_2O_5 la titrarea cu soluție de NaOH, a precipitatului obținut la precipitarea PO_4^{3-} cu o soluție de $(NH_4)_2MoO_4$ [2]);

---

[1]) Vezi și problema 3 în legătură cu proporțiile cantitative dintre substanțele reactante, în cazurile diferitelor moduri de exprimare a cantităților de substanțe.

[2]) $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 + 23NaOH \rightarrow 11Na_2MoO_4 + (NH_4)_2MoO_4 + NaNH_4HPO_4 + 11H_2O$. De fapt, precipitatul mai conține și $2H_2O$ și formula lui este: $(NH_4)_3H_4[PO_6(MoO_3)_{12}]$, dar aceasta nu schimbă numărul de molecule de NaOH care revin la o moleculă de precipitat.

g) Mg; după dizolvarea $MgNH_4PO_4$ într-o soluție de acid clorhidric, excesul de HCl și H_3PO_4 format se retitrează, în prezență de metiloranj, cu o soluție de NaOH ($\longrightarrow NaH_2PO_4$); greutatea echivalentă se calculează corespunzător cu cantitatea de HCl care a reacționat cu precipitatul.

273. a) Cîte molecule-miligram de substanță se găsesc în 0,1822 grame Na_2CO_3; în 0,5125 g $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$; în 0,1522 g KOH?

b) cîte molecule-miligram de HCl sînt necesare pentru neutralizarea cantităților de substanțe arătate mai sus?

274. Cîți echivalenți-miligram se găsesc în:

a) 0,2247 g Na_2CO_3; b) 0,5412 g $CaCO_3$?

275. a) Cîți echivalenți-miligram de HCl neutralizează 1,010 g $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$; b) cîți echivalenți-miligram de H_2SO_4 sînt necesari pentru același scop?

276. Cîte grame de HCl reacționează: a) cu 4,152 echivalenți-miligram K_2CO_3; b) cu 4,152 echivalenți-miligram KOH?

277. Cît Na_2CO_3: a) în echivalenți-gram; b) în molecule-gram și c) în grame, reacționează cu 1 litru soluție de H_2SO_4 1 n.

278. Cît H_2SO_4: a) în echivalenți-miligram; b) în molecule-miligram; și c) în miligrame, reacționează cu 10,0 ml soluție de $Ba(OH)_2$ 0,12 n?

279. 1 l soluție de Na_2CO_3 0,3 m s-a amestecat cu 1 l soluție de HCl 0,4 m; cîte molecule-gram și ce substanță a rămas în exces?

Calculele la prepararea soluțiilor de lucru[1])

280. Din 2,500 g Na_2CO_3 sau preparat 500 ml soluție. Să se calculeze pentru această soluție: a) normalitatea; b) molaritatea; c) titrul; d) titrul în raport cu HCl.

281. Care este normalitatea și molaritatea unei soluții de H_2SO_4, al cărei titru este egal cu 0,005122?

282. Care este normalitatea unei soluții de $Ba(OH)_2$ cu $T_{Ba(OH)_2/CH_3COOH} = 0,01210$?

283. a) Care este T_{HCl/NH_3} pentru o soluție de HCl 0,1125 n?

b) Să se calculeze pentru o soluție de HCl 0,1122 n molaritatea, titrul în raport cu HCl și titrul în raport cu CaO.

---

[1]) Vezi și problemele 8—22.

284. a) Cîte grame de alcali conținînd 92 % NaOH și 8 % impurități indiferente trebuie să se ia pentru a prepara 1 l soluție cu titru 0,00500?

b) Cîte grame de alcali trebuie să se ia pentru a prepara 700 ml de soluție 0,15 n?

c) Cîte grame de alcali sînt necesare pentru a prepara 1,5 l soluție cu $T_{NaOH/CaO} = 0{,}00300$?

285. Cîți mililitri dintr-o soluție de Na_2CO_3 de 10,0 % cu densitatea 1,105 sînt necesari pentru a prepara: a) 1 l soluție cu $T = 0{,}00500$; b) 1 l soluție cu $T_{Na_2CO_3/CaO} = 0{,}00300$?

286. Pînă la ce volum trebuie să se dilueze 1 l soluție de acid clorhidric 0,2000 n, pentru a se obține o soluție a cărei titru în raport cu CaO este 0,005000?

287. Cîți mililitri de acid clorhidric fumans cu densitatea 1,19, conținînd 37,2 % HCl (în greutate), trebuie să se dilueze pînă la 1 500 ml pentru a se obține o soluție 0,2000 n?

288. Să se determine normalitatea unei soluții alcaline în care se găsește la 1 l 7,12 g hidroxid de sodiu (conținînd 1,5 % impurități) și 10,5 g hidroxid de potasiu (conținînd 0,5 % impurități).

289. 1 l dintr-o soluție de alcalii s-a preparat din 42 g hidroxid de sodiu care, înafară de NaOH, conține 2 % Na_2CO_3 și 6 % H_2O. Care este normalitatea soluției obținute (dacă se consideră că Na_2CO_3 se titrează cu acid pînă la H_2CO_3)?

290. Cîți mililitri apă trebuie să se adauge la 1,2 l dintr-o soluție de HCl 0,2120 n pentru a se obține o soluție 0,2000 n?

291. Cîți mililitri dintr-o soluție de acid clorhidric 2,0 n trebuie să se adauge la 1,1 l dintr-o soluție de HCl 0,1880 n pentru a se obține o soluție 0,2000 n?

292. Cîți mililitri dintr-o soluție de H_2SO_4 2 n trebuie să se adauge la 1 l dintr-o soluție de H_2SO_4, al cărei titru în raport cu CaO este 0,004500, pentru a se obține o soluție al cărei titru în raport cu CaO să fie 0,005000?

293. Cîți mililitri dintr-o soluție de KOH de 23,13 %, cu densitatea 1,22, trebuie să se adauge la 1 l dintr-o soluție de KOH 0,984 n, pentru a se obține o soluție 1,000 n?

294. Ce normalitate trebuie să aibă o soluție de NaOH pentru ca la analiza unei probe cîntărite de dolomit de 0,5 g, cînd Mg^{2+} se determină prin titrare cu o soluție de NaOH [1]) fiecare mililitru din această soluție să corespundă la 1 % Mg?

---

[1]) Titrarea se execută invers („după rest"), retitrînd excesul de NaOH cu acid.

Titrarea directă

a) Calculele de determinare a concentrației soluțiilor de lucru

295. Care este normalitatea unei soluții de HCl, dacă la titrarea a 0,1946 grame Na_2CO_3 chimic pur se consumă 20,45 ml din această soluție.

296. Care este molaritatea unei soluții de H_2SO_4 dacă la titrarea a 0,4519 grame borax $-Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$, se consumă 16,43 ml din această soluție?

297. Să se calculeze titrul unei soluții de HCl dacă la titrarea a 0,2147 g Na_2CO_3 se consumă 22,26 ml din această soluție.

298. Să se calculeze T_{HCl/Na_2CO_3} pentru o soluție de acid clorhidric, dacă la titrarea a 0,1231 g Na_2CO_3 se consumă 20,45 ml din această soluție.

299. Să se calculeze $T_{HCl/CaO}$, dacă la titrarea a 0,1040 g Na_2CO_3 se consumă 25,14 ml din această soluție.

300. Să se calculeze T_{NaOH/P_2O_5} pentru o soluție de hidroxid de sodiu, întrebuințată la determinarea P_2O_5 liber în superfosfat (prin titrarea H_3PO_4 pînă la NaH_2PO_4) dacă pentru 0,1005 g $H_2C_2O_4$ se consumă 24,42 ml din această soluție de NaOH.

301. Pentru 1,025 g $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ se consumă 24,10 ml dintr-o soluție de NaOH. Să se calculeze: a) titrul acestei soluții; b) titrul ei în raport cu $H_2C_2O_4$; și c) normalitatea ei.

302. La o titrare, pentru 20 ml soluție de HCl cu $T=0,003512$ s-au consumat 21,12 ml soluție de NaOH. Să se calculeze: a) $T_{NaOH/HCl}$; b) T_{NaOH}; și c) T_{NaOH/H_2SO_4}.

303. Pentru 20 ml soluție de HCl 0,2135 n se consumă la titrare 15,35ml soluție de NaOH. Să se determine normalitatea soluției de NaOH.

304. Din 6,227 g borax s-au preparat 250 ml soluție. 25,00 ml din această soluție reacționează cu 24,17 ml soluție de HCl. Să se calculeze normalitatea soluțiilor de: a) borax și b) HCl.

305. Să se calculeze normalitatea unor soluții de: a) HCl și b) NaOH, dacă la titrarea a 0,8714 g borax se consumă 21,12 ml din soluția de HCl. Raportul volumelor este

$$\frac{V_{HC}}{V_{N_2OH}} = 1,025.$$

306. Pentru 20 ml soluție de HCl 0,2215 n sînt necesare pentru neutralizare 21,40 ml soluție de $Ba(OH)_2$, iar 25 ml acid acetic se neutralizează cu 22,55 ml din aceeași soluție. Să se determine normalitatea acidului acetic.

b) Calculul analizei

307. Cîte grame de H_2SO_4 se găsesc într-o soluție, dacă pentru neutralizarea acesteia sînt necesari 20,00 ml dintr-o soluție de NaOH cu $T=0{,}004614$?

308. Cîte grame de CaO au fost neutralizate cu: a) 12,00 ml dintr-o soluție de HCl cu titrul 0,003512; b) 12,00 mg dintr-o soluție de HCl al cărei titru în raport cu CaO este 0,005210?

309. Cîte miligrame de NaOH se găsesc într-o soluție, dacă pentru neutralizarea acesteia sînt necesari 20,0 ml dintr-o soluție de H_2SO_4 0,2210 m?

310. Cîte miligrame de HCl se găsesc într-o soluție dacă pentru neutralizarea acesteia sînt necesari 22,00 ml dintr-o soluție de Na_2CO_3 0,1140 m?

311. Cîte miligrame de $Ba(OH)_2$ se găsesc într-o soluție dacă pentru neutralizarea acesteia sînt necesari 20,00 ml de HCl 0,1245 n?

312. Cîte miligrame de Na_2CO_3 se găsesc într-o soluție dacă pentru neutralizarea acesteia pînă la H_2CO_3 sînt necesari 23,00 ml dintr-o soluție de HCl 0,1020 n?

313. Să se calculeze conținutul procentual de N_2O_5 în acid azotic, dacă pentru neutralizarea a 2,050 g din acest acid sînt necesari 21,10 ml dintr-o soluție de NaOH cu titrul 0,004010.

314. a) Cîte procente de Fe_2O_5 se găsesc într-o soluție de acid fosforic, dacă pentru 3,25 g din această soluție sînt necesari 22,70 ml dintr-o soluție de NaOH, al cărei titru în raport cu P_2O_5 este 0,06230?

b) Cîte procente de H_3PO_4 se găsesc în această soluție?

c) Care este molaritatea acestei soluții, dacă densitatea ei este egală cu 1,426?

315. Să se calculeze conținutul procentual de borax chimic pur ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) într-o mostră impurificată, dacă pentru 0,8750 g se consumă la titrare 20,40 ml soluție de HCl 0,2120 n.

316. Pentru 3,204 g acid clorhidric concentrat se consumă la titrare 33,05 ml soluție de NaOH 1,010 n. Care este conținutul procentual de HCl în acid și satisface el oare standardul (GOST) care prevede un conținut de HCl în limitele 35—38 %?

317. Pentru determinarea P_2O_5 liber din superfosfat, s-au cîntărit 10,00 g substanță, care s-a agitat cu apă, iar amestecul s-a

diluat pînă la 500 ml. Apoi 50 ml[1]), după diluare cu apă, s-au titrat cu o soluție de NaOH 0,1002 n, pînă la virajul culorii roșii a galbenului de metil în galben, adică pînă la trecerea H_3PO_4 liber în NaH_2PO_4. Pentru aceasta s-au consumat 16,2 ml soluție de NaOH. Să se calculeze procentul de P_2O_5 liber în superfosfat.

318. Să se calculeze conținutul procentual de Na_2CO_3 dintr-o soluție, dacă pentru 20 ml s-au consumat, la titrare pînă la CO_2, 33,45 ml soluție de HCl 0,5700 n. Densitatea soluției de Na_2CO_3 este 1,050.

319. Să se calculeze conținutul procentual de H_2SO_4 într-o soluție de acid sulfuric, dacă pentru 10 ml din această soluție se consumă la titrare 20,60 ml soluție de NaOH 1,010 n. Densitatea acidului nu a fost determinată și de aceea la calcul ea trebuie considerată drept unitate, iar apoi precizată prin tabele[2]).

320. a) Să se calculeze duritatea temporară (carbonați) a apei dacă pentru 200 ml din această apă s-au consumat la titrare 5,0 ml soluție de HCl 0,0510 n.

b) La cîte miligrame de CaO corespunde conținutul de $Ca(HCO_3)_2$ și $Mg(HCO_3)_2$ în 1 l din această apă?

La titrare, $Ca(HCO_3)_2$ și $Mg(HCO_3)_2$ pe care îi conține apa dură, trec în $CaCl_2$ și $MgCl_2$ cu degajare de CO_2. Duritatea se exprimă in echivalenți-miligrame săruri de calciu și magneziu la 1 l apă (GOST 6055-51).

321. Substanța analizată poate fi sau hidroxid de potasiu sau hidroxid de sodiu. Pentru a neutraliza 1,1 g din această substanță s-au consumat 31,4 ml soluție de HCl 0,860 n. Ce fel de substanță este și ce cantitate de impurități conține ea?

322. Pentru a neutraliza 0,2000 g dintr-un acid organic solid s-au consumat 31,7 ml dintr-o soluție de KOH 0,1000 n. Să se calculeze greutatea echivalentă a acestui acid și să se determine ce acid este?

323. Pentru a neutraliza 0,5000 g dintr-un amestec de Na_2CO_3 și K_2CO_3 pînă la CO_2 au fost necesari 39,5 ml soluție de HCl 0,2000 n. Să se determine conținutul procentual de Na_2CO_3 în amestec, considerînd că amestecul nu mai conține alte substanțe.

324. Din 4,000 g azotat de amoniu s-au preparat 500 ml soluție. La 25 ml din această soluție s-au adăugat 10 ml soluție neutră de formalină. Pentru titrarea HNO_3, pus în libertate prin reacția NH_4NO_3 cu formalina, s-au consumat 24,25 ml soluție de NaOH 0,1000 n. Umiditatea azotatului este 2,2%. Să se calculeze, raportat la substanța uscată: a) conținutul procentual de NH_4NO_3 în azotat și b) conținutul procentual de azot în azotat.

---

[1]) Filtrarea s-a făcut printr-un filtru, uscat într-un balon uscat.
[2]) Vezi la anexe sau Lurie, tabela 16, pag. 149.

c) Calculul cantității de substanță pentru analiză

325. Cît carbonat de sodiu chimic pur trebuie să se cîntărească pentru ca la titrarea lui pînă la CO_2 să se consume 20—30 ml soluție HCl 0,2 n?

326. Cît var nestins conținînd 90% CaO și 10% impurități indiferente, trebuie să se cîntărească la analiză, pentru ca la neutralizarea lui, să se consume 20 ml soluție HCl cu titrul 0,007300?

327. Să se calculeze cantitatea necesară de substanță care conține 25% CaO, 70% $CaCO_3$ și 5% impurități indiferente, pentru ca la titrarea ei să se consume 20 ml soluție de HCl 0,12 n.

328. Cîți mililitri de acid sulfuric cu densitatea de aproximativ 1,7 (conținînd H_2SO_4 aproximativ 10%) trebuie să se ia la analiză, pentru ca la titrarea lui să se consume 20 ml soluție de NaOH 1,5 n?

329. Cîți mililitri apă trebuie să se ia la determinarea durității, pentru ca la titrarea cu o soluție de HCl 0,1000 n 1 ml de acid consumat să corespundă la 20 mg CaO la 1 l apă?

330. Cîte grame de azotat de sodiu trebuie să se ia pentru ca la analiza lui, după metoda reducerii NO_3^- pînă la NH_3, 1 ml de HCl 0,2000 n consumat pentru titrarea NH_3 să corespundă la 1% $NaNO_3$?

d) Calculul volumului de soluție pentru titrare

331. Cîți mililitri de HCl 0,12 n sînt necesari pentru a neutraliza: a) 0,2 g Na_2CO_3 chimic pur; b) 0,2 g substanță conținînd 70% CaO; c) amoniacul pus în libertate din 0,4 g substanță, conținînd 6,5% azot?

332. Cîți mililitri de HCl 0,855 n sînt necesari pentru a neutraliza 5,00 ml soluție de NH_3 cu densitatea 0,904, conținînd 26% NH_3?

333. Cîți mililitri de HCl cu titru 0,007000 sînt necesari pentru a neutraliza 0,220 g Na_2CO_3 pînă la CO_2?

334. Titrul unei soluții de acid clorhidric în raport cu CaO este 0,005670. Cîți mililitri din acest acid sînt necesari pentru a neutraliza 0,200 g CaO?

335. Cîți mililitri de KOH cu titru 0,01111 sînt necesari pentru a neutraliza 25,00 ml HCl cu titrul 0,007777?

336. Cîți mililitri de NaOH 0,1500 n se consumă la titrarea a: a) 21 ml H_2SO_4 0,1133 n și b) 21 ml HCl cu titrul 0,003810?

Titrarea excesului

337. Prin 20 ml HCl cu titrul 0,007860 s-a trecut o oarecare cantitate de NH_3 gazos. Excesul de HCl s-a titrat cu 6,30 ml

NaOH, din care 1 ml este echivalent cu 1,025 ml HCl. Să se determine cantitatea de NH_3, absorbit de HCl.

338. La 120 ml apă potabilă, s-au adăugat 20,00 ml soluţie de Na_2CO_3 al cărei titru în raport cu CaO este 0,002500. După fierberea şi filtrarea soluţiei cu separarea precipitatului de $CaCO_3$, excesul de Na_2CO_3 a fost titrat cu 15,70 ml HCl, din care 1 ml este echivalent cu 1,012 ml soluţie de Na_2CO_3. Cîte miligrame de CaO (sub formă de $CaCl_2$ şi $CaSO_4$ vezi pag. 39) se găsesc în 100 ml din apa analizată?

339. Prin tratarea cu un aliaj de aluminiu (Al, Cu şi Zn) în soluţie alcalină a 0,3580 g azotat de sodiu, $NaNO_3$ a fost redus pînă la NH_3 care a fost distilat în 25,00 ml soluţie de HCl cu T_{HCl/NH_3}=0,003500; apoi excesul de HCl a fost retitrat cu 5,40 ml NaOH din care 1 ml este echivalent cu 0,964 ml HCl. Să se calculeze conţinutul procentual de $NaNO_3$ în azotat.

340. Pentru determinarea concentraţiei unei soluţii de HCl, la 0,2122 g Na_2CO_3 chimic pur, s-au adăugat 25 ml din această soluţie. După îndepărtarea CO_2 prin fierbere, excesul de HCl a fost retitrat cu 5,05 ml NaOH, din care 1 ml poate neutraliza 1,014 ml HCl cercetat. Să se calculeze: a) titrul soluţiei de HCl; b) normalitatea ei; şi c) titrul ei în raport cu CaO.

341. La o soluţie de 0,7500 g $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ s-au adăugat 25,00 ml soluţie KOH, iar excesul a fost retitrat cu 4,02 ml HCl 0,1250 n. Să se calculeze normalitatea soluţiei de KOH.

342. La 0,1500 g dintr-un calcar ce conţine, înafară de $CaCO_3$, impurităţi care nu reacţionează cu acidul, s-au adăugat 20 ml HCl 0,2060 n, după care excesul de acid a fost retitrat cu 5,60 ml NaOH, din care 1 ml este echivalent cu 0,975 ml HCl. Să se determine conţinutul procentual de CO_2 din calcar.

343. Pentru determinarea conţinutului procentual de P_2O_5 din suprafosfat, s-au cîntărit 2,500 g substanţă şi s-a preparat 250 ml soluţie (cu precipitat); din 10 ml filtrat s-a separat PO_4^{3-} cu ajutorul molibdatului de amoniu; precipitatul obţinut a fost tratat cu 25 ml KOH 0,2500 n, iar excesul acestuia a fost retitrat cu 3,02 ml H_2SO_4 (1 ml din soluţia de H_2SO_4 este echivalent cu 0,875 ml din soluţia de KOH). Să se calculeze conţinutul procentual de P_2O_5 în superfosfat (ecuaţia reacţiei, vezi nota la problema 272, f).

344. 2,036 g oxid de zinc au fost dizolvate în 50,00 ml H_2SO_4, după care excesul de acid a fost retitrat cu 10,30 ml NaOH 1,020 n. Să se găsească conţinutul procentual de ZnO pur din mostră, dacă 1 ml din soluţia de H_2SO_4 este echivalent cu 1,185 ml din soluţia de NaOH.

345. O fiolă de sticlă cu 2,010 g acid azotic a fost spartă în apă, conținînd 25,00 ml NaOH 1,010 n; excesul de NaOH rămas după reacție a fost retitrat cu 5,02 ml HCl 0,7470 n. Să se găsească conținutul procentual de HNO_3 și N_2O_5 în acid.

346. 1,423 g dolomit au fost dizolvate în acid clorhidric; din soluție a fost precipitat Ca^{2+} și apoi, după neutralizare, la filtrat s-a adăugat, pentru precipitarea Mg^{2+}, 25,00 ml NaOH 1,120 n. Pentru retitrarea excesului de NaOH s-au consumat 15,20 ml HCl 0,845 n. Să se calculeze conținutul procentual de MgO în dolomit.

347. La o soluție de $(NH_4)_2SO_4$ s-au adăugat 25,00 ml NaOH (T_{NaOH}=0,009021). Apoi prin fierbere, s-a îndepărtat NH_3, din soluție; pentru retitrarea excesului de NaOH s-au consumat 6,30 ml HCl (T_{HCl}=0,007860). Să se calculeze conținutul de $(NH_4)_2SO_4$ în soluție.

348. Pentru determinarea durității permanente, la 200 ml apă s-au adăugat 20,0 ml Na_2CO_3 ($T_{Na_2CO_3/CaO}$=0,002410), soluția a fost evaporată la sec, reziduul a fost dizolvat în apă distilată și filtratul a fost titrat cu HCl ($T_{HCl/CaO}$=0,002612), din care s-au consumat 12,0 ml. Să se calculeze: a) duritatea permanentă a apei (echivalenți-miligram de Ca^{2+} și Mg^{2+} la 1 l apă); b) miligrame de CaO care corespund conținutului de Ca^{2+} și Mg^{2+} la 1 l apă.

349. 0,8880 g făină au fost tratate, în vederea determinării azotului, cu acid sulfuric concentrat, azotul fiind trecut în sarea de amoniu (NH_4HSO_4). Din această sare, prin tratare cu alcalii s-a distilat NH_3 într-o soluție conținînd 20,00 ml HCl ($T_{HCl/N}$=0,003000), iar excesul de acid a fost retitrat cu NaOH 0,1962 n din care s-au consumat 5,50 ml. Să se calculeze conținutul procentual de azot în făină.

350. Cîți mililitri de HCl 0,10 n trebuie să se ia pentru neutralizarea amoniacului pus în libertate din 0,500 ml substanță, conținînd 4% azot, pentru ca la retitrarea excesului de HCl să se consume 5 ml NaOH 0,11 n?

351. Cîți mililitri de NaOH 0,11 n se consumă pentru retitrarea excesului de acid după reacția dintre 0,30 g substanță, conținînd 37% Na_2CO_3 și 42% NaOH, și 25,0 ml HCl 0,24 n?

352. Cîți mililitri de Na_2CO_3 ($T_{Na_2CO_3/CaO}$=0,003000) trebuie să se ia pentru precipitarea Ca^{2+}, a cărui cantitate corespunde la 0,1 g CaO, pentru ca excesul de Na_2CO_3 să fie retitrat cu 5 ml HCl (1 ml de soluție Na_2CO_3 este echivalent cu 1,012 ml HCl)?

353. Pentru determinarea durității apei (temporară, totală și permanentă) s-au luat 100 ml apă. La titrarea bicarbonaților de Ca

şi Mg s-au consumat 1,55 ml HCl 0,1113 n. La soluţia titrată s-au adăugat apoi 50 ml din soluţia unui amestec de NaOH şi Na_2CO_3. Cu acest prilej $Ca^{2+} \rightarrow CaCO_3$; $Mg^{2+} \rightarrow Mg(OH)_2$; carbonatul de calciu şi hidroxidul de magneziu care se formează, s-au separat prin filtrare şi filtratul s-a diluat pînă la 500 ml. În 200 ml filtrat rămas în exces, amestecul de NaOH şi Na_2CO_3 a fost retitrat cu 16,5 ml HCl. In prealabil s-a găsit că pentru 50 ml amestec se consumă 45,1 ml HCl.

Să se calculeze duritatea apei: a) temporară; b) totală; şi c) permanentă.

354. La analiza unui îngrăşămînt mineral şi anume sulfat-azotatul de amoniu care este un amestec de $(NH_4)_2SO_4$ şi NH_4NO_3, în 1,560 g substanţă s-a determinat mai întîi conţinutul total de azot. Pentru aceasta, tot azotul din ambele săruri a fost pus în libertate sub formă de amoniac (prin tratare cu alcalii, iar în cazul NO_3^- de asemenea prin tratare cu un reducător). Amoniacul pus în libertate a fost distilat în 50 ml soluţie de H_2SO_4 0,5250 n, apoi excesul de H_2SO_4 s-a titrat cu 6,40 ml NaOH 0,3750.

O altă probă de 1,370 g s-a fiert cu 50,00 ml din aceeaşi soluţie de NaOH 0,3750 n; cu acest prilej a fost pus în libertate numai NH_3 din NH_4^+ al ambelor săruri. După distilarea NH_3, excesul de NaOH a fost retitrat cu 7,14 ml H_2SO_4 0,5250 n.

Să se calculeze conţinutul procentual de NH_4NO_3 şi $(NH_4)_2SO_4$ în îngrăşămînt.

355. Să se calculeze conţinutul procentual de NaOH şi Na_2CO_3 în soda caustică (hidroxidul de sodiu tehnic) după următoarele date: pentru analiză s-a preparat din 40,10 g sodă caustică 1 l soluţie; 25 ml din această soluţie s-a titrat în prezenţa metiloranjului, cu HCl 1,022 n din care s-au consumat 23,15 ml; într-o altă probă, la 25 ml din aceeaşi soluţie iniţială, s-a adăugat o soluţie de $BaCl_2(\rightarrow BaCO_3)$, iar apoi amestecul obţinut a fost titrat (în prezenţa fenolftaleinei) cu o soluţie de HCl din care s-au consumat 22,55 ml.

356. La analiza bicarbonatului de sodiu (impurificat cu Na_2CO_3), din 1,500 g bicarbonat s-a preparat 100 ml soluţie. Pentru 25 ml din această soluţie, la titrare în prezenţa metiloranjului s-au consumat 22,45 ml HCl 0,2021 n. Intr-o altă probă, la 25 ml din aceeaşi soluţie s-au adăugat 30 ml NaOH($HCO_3^- \rightarrow CO_3^{2-}$) şi soluţie de $BaCl_2$($CO_3^{2-} \rightarrow BaCO_3$); apoi excesul de NaOH s-a retitrat cu 9,98 ml HCl. In prealabil s-a stabilit că 30 ml NaOH sînt echivalente cu 30,30 ml HCl 0,2021 n.

Să se calculeze conţinutul procentual de $NaHCO_3$ şi Na_2CO_3 în bicarbonatul de sodiu analizat.

Calculul concentrației ionilor H^+ în soluția de titrat. Erorile de titrare

Calculul concentrației ionilor H^+ și OH^- în diferitele momente ale titrării, este necesar pentru stabilirea comportării indicatorilor la titrare și pentru determinarea mărimii erorilor de titrare din cauza necoincidenței momentului de viraj al culorii indicatorului cu punctul de echivalență.

Inainte de a rezolva problemele din acest capitol, trebuie să se analizeze în manual capitolul despre curbele de titrare în reacțiile de neutralizare (în special despre saltul de titrare), și despre indicatori (în special despre intervalele de viraj al culorii lor).

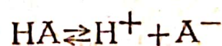
Pentru diferitele cazuri de titrare, calculul concentrației ionilor H^+ și OH^- se efectuează, în general, în modul următor.

1. Dacă se titrează un acid tare cu o bază tare (sau invers), concentrația ionilor de hidrogen (ion-g/l) este egală cu concentrația acidului rămas în soluție (sau concentrația ionilor hidroxil, este egală cu concentrația bazei rămasă în soluție).

2. Dacă se titrează un acid slab (sau o bază slabă) trebuie să se țină seama de reversibilitatea reacției de neutralizare și să se calculeze concentrația H^+ din constanta de echilibru pentru substanțele prezente în soluția de titrat.

De exemplu, pentru diferitele puncte ale titrării unui acid slab HA cu o bază tare, calculul se face în modul următor:

a) în punctele de neutralizare incompletă, acidul rămas în soluție disociază după ecuația:



$$HA \rightleftarrows H^+ + A^-$$

Concentrația ionilor H^+ se calculează din constanta acestei disocieri

$$\frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]} = K_{dis}$$ [1])

Practic, concentrația acidului nedisociat este egală cu concentrația totală a acidului rămas care nu a fost neutralizat.

$$[HA] = [acid] ;$$

---

[1]) Formulele închise în paranteze pătrate reprezintă, ca de obicei concentrațiile ionilor sau ale moleculelor respective în soluție exprimate în ioni-gram sau molecule-gram la litru. Constantele de disociere K pentru acizii slabi sau bazele slabe se găsesc în tabele (vezi la anexe sau *Lurie* pag. 184).

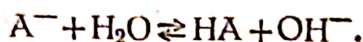
concentrația anionului A^- este în acest caz practic egală cu concentrația acidului neutralizat, adică a sării lui

$$[A^-]=[\text{sare}]\ ^{1)}$$

De aceea

$$[H^+]=\frac{[HA]}{[A^-]}\cdot K_{\text{dis}}=\frac{[\text{acid}]}{[\text{sare}]}\cdot K_{\text{dis}}$$

b) In punctul de echivalență, soluția are o reacție alcalină, în urma hidrolizei anionilor A^- după ecuația:



$$A^- + H_2O \rightleftarrows HA + OH^-.$$

Din această ecuație rezultă că:

$$\frac{[HA]\cdot[OH^-]}{[A^-]}=K_{\text{hidr.}}$$

Mărimea K_{hidr} se calculează din K_{dis}: dacă se înmulțește numărătorul și numitorul din stînga expresiei lui K_{hidr} cu $[H^+]$, se obține:

$$K_{\text{hidr}}=\frac{[HA]\cdot[OH^-]\cdot[H^+]}{[A^-]\cdot[H^+]}=\frac{K_{H_2O}}{K_{\text{dis}}}$$

In punctul de echivalență din ecuația reacției de hidroliză avem:

$$[HA]=[OH^-] \quad \text{și} \quad [A^+]=[\text{ sare }]-[HA]=(\text{sare}),$$

deci din constanta de hidroliză avem:

$$[OH^+]=\sqrt{K_{\text{hidr}}\cdot[\text{sare}]} \quad \text{și} \quad [H^+]=\frac{K_{H_2O}}{[OH^-]}\,.$$

c) In cazul unui exces de alcali, concentrația OH^- este egală cu concentrația excesului de alcali și deci:

$$[H^+]=\frac{K_{H_2O}}{[\text{alcali}]}$$

3. Pentru acizi polibazici (și bazele poliacide) se consideră că înainte de primul punct de echivalență, disocierea merge practic numai pînă la prima treaptă (de exemplu, pînă la primul punct de

---

1) Disocierea HA este frînată de prezența anionilor A^- ai sării; la rîndul său, hidroliza A^- este oprită în prezența excesului de acid HA.

echivalență H_3PO_4 disociază numai în ioni H^+ și $H_2PO_4^-$), și calculul pH-ului se face după prima constantă de disociere a acidului.

La primul punct de echivalență:

$$[H^+]=\sqrt{K_1K_2}.$$

Pentru al doilea punct de echivalență, adică pentru sarea neutră a unui acid bibazic (sau a unei baze biacide), calculele se fac pînă la prima treaptă de hidroliză, neglijind următoarele (de exemplu la Na_2CO_3 hidroliza decurge în general pînă la prima treaptă la ionul HCO_3^-) și pH-ul se calculează după a doua constantă de disociere.

In toate calculele date mai sus nu sînt precizate următoarele.

Concentrația activă (efectivă) a ionilor de hidrogen, *activitatea* lor a_H este ceva mai mică decît concentrația lor efectivă (calculată):

$$a_{H^+}=f_{H^+}\cdot[H^+],$$

unde f_{H^+} — *coeficientul de activitate* al ionilor de hidrogen care este mai mic decît unitatea și este un coeficient de corecție al concentrației (a_{H^+} se exprimă la fel ca și concentrația în ioni-gram la litru).

De aceea prin pH trebuie să se înțeleagă, mai exact, nu indicele concentrației, ci al activității ionilor de hidrogen.

$$pH=-\log a_{H^+}$$

Coeficientul de activitate f_{H^+} depinde de concentrația tuturor ionilor și nu numai de aceea a ionilor de același fel) care se găsesc în soluție și de sarcinile lor (valența) sau, după cum se spune, de *tăria ionică* a soluției:

$$\mu=\frac{1}{2}\sum C\cdot Z^2,$$

unde C — concentrația ionilor, iar Z —valența lor, (vezi pag. 83).

Un exemplu de calcul al lui a_{H^+} este dat în problema 361 (vezi și 362, 363 ș.a.m.d.).

Constantele de disociere, care exprimă relația dintre concentrațiile ionilor și concentrația moleculelor nu sînt, după cum s-a constatat, mărimi riguros constante ci variază odată cu variația concentrațiilor tuturor ionilor în soluție (cu variația tăriei ionice a soluției).

Raportul dintre produsul concentrațiilor ionilor și concentrația moleculelor nedisociate devine o mărime constantă dacă în locul concentrațiilor reale ale ionilor se iau concentrațiile lor active adică activitățile. Aceste constante care leagă nu concentrațiile, ci activitățile se numesc *constante de disociere termodinamice* K_a și sînt date acum în manuale, în locul vechilor constante de concentrație K_c[1]). Exemple de folosire a acestor constante sînt date în problemele 372, 373, 374.

---

[1]) Vezi la anexe sau Lurie pag. 184.

De obicei, coeficienţii de activitate au o influenţă redusă asupra rezultatului (vezi problema 372) şi de aceea în multe cazuri se pot efectua calculele atît după constantele de disociere termodinamice, cît şi după constantele de concentraţie.

Din capitolul de faţă fac parte problemele în legătură cu calculele erorilor de titrare, care se datoresc faptului că punctul de viraj al culorii indicatorului nu corespunde cu punctul de echivalenţă. Aceste probleme se rezolvă după aceleaşi ecuaţii date mai sus, dar mărimea necunoscută nu este aci concentraţia ionilor H^+ (sau OH^-) ci concentraţia acidului (sau a bazei) titrat incomplet sau în exces, prezent în soluţie.

Mai sus s-au dat indicaţii generale cu privire la calculul concentraţiilor ionilor de hidrogen în soluţia de titrat si la calculul erorilor de titrare numai pentru cazuri de titrare relativ simple. In cazuri mai complicate, de exemplu la calcularea erorii de titrare a unui acid polibazic sau la calcularea erorii de titrare a unui amestec de acizi, trebuie să se ţină seama că concentraţia ionilor de hidrogen depinde de prezenţa unui număr mult mai mare de ioni diferiţi. In aceste cazuri nu se mai pot face simplificările care s-au făcut in exemplele de mai sus.

Exemple de aceste calcule sint date in problemele 382—386[1]).

PROBLEME

357. Să se calculeze pH-ul: a) unei soluţii de H_2SO_4 0,040 n, b) unei soluţii de KOH 0,005 n, (considerînd că în ambele cazuri disocierea este completă).

358. Să se calculeze pentru o soluţie, al cărei pH este egal cu 3,1: a) concentraţia ionilor de hidrogen, b) ionii de hidrogen, conţinuţi în 1 l.

359. Să se determine concentraţia ionilor de hidroxil într-o soluţie al cărei pH este 12,2.

360. De cîte ori va creşte sau va scădea concentraţia ionilor de hidrogen, dacă pH-ul va creşte: a) cu 1 sau b) cu 0,2.

361. Să se calculeze indicele activităţii ionilor de hidrogen pH_a pentru o soluţie de H_2SO_4 0,040 n (vezi pag. 107 precum şi problema 357 în care s-a calculat nu indicele activităţii ci indicele concentraţiei ionilor H^+).

362. Să se calculeze pH-ul rezultat la titrarea soluţiei cînd la 20 ml HCl 0,2 n s-au adăugat următoarele cantităţi de NaOH 0,2 n: a) 17 ml, b) 20 ml, c) 21 ml.

---

[1]) Ecuaţiile curbelor de titrare (adică ecuaţiile prin care se exprimă concentraţia ionilor de hidrogen în funcţie de cantitatea soluţiei de lucru adăugată pentru toate punctele curbei de titrare) şi formulele erorilor de titrare pentru diferite cazuri de titrare, printre care şi cazurile complicate, se dau în cartea: *E. V. Alexeevski, R. K. Golţ* şi *A. P. Musakin*. Analiza cantitativă, Goshimizdat, 1953, pag. 293, 311 şi altele.

363. O soluție de HCl 0,1 n a fost neutralizată, în proporție de 80%, la titrare cu NaOH 0,1 n. Să se calculeze pH-ul soluției obținute.

364. Să se calculeze saltul la titrarea unei soluții de NaOH 0,1 n cu HCl 0,1 n în limitele între titrarea incompletă și un exces de 0,1% din cantitatea echivalentă de HCl.

365. Să se calculeze eroarea la titrarea a 20 ml HCl 0,1 n cu NaOH 0,1 n pînă la pH=4.

366. Să se calculeze eroarea relativă, la titrarea unei soluții de KOH 0,2 n cu HCl 0,2 n pînă la pH=3.

367. Să se calculeze pH-ul unei soluții de acid acetic 0,01 n, dacă gradul lui de disociere este egal cu 4,2%.

368. Să se calculeze, pentru o soluție de acid acetic 0,10 n, cu ajutorul constantei lui de disociere egală cu $1{,}8 \cdot 10^{-5}$: a) pH-ul b) gradul de disociere.

369. Să se calculeze normalitatea unei soluții de NH_4OH avînd pH=11,2 (constanta de disociere a $NH_4OH = 1{,}75 \cdot 10^{-5}$).

370. Să se calculeze pH-ul unei soluții de $NaHCO_3$ 0,1 n, dacă gradul de hidroliză al acestei săria este egal cu 0,002%.

371. Să se calculeze pH-ul unei soluții de NH_4Cl; știind că constanta de disociere a NH_4OH este egală cu $1{,}75 \cdot 10^{-5}$.

372. Să se calculeze pH_a-ul unei soluții de acid acetic 0,10 n, știind că $K_a = 1{,}74 \cdot 10^{-5}$; K_a este constanta de disociere termodinamică, care nu exprimă concentrații'e, ci activitățile ionilor (vezi pag. 107). Să se compare cu problema 368.

373. Să se calculeze pH-ul rezultat la titrarea soluției cînd la 20 ml CH_3COOH 0,1 n s-au adăugat următoarele cantități de NaOH 0,1 n: a) 18 ml, b) 20 ml, c) 21 ml.

374. O soluție de CH_3COOH 0,1 n a fost neutralizată la titrare în proporție de 80%, cu NaOH 0,1 n. Să se calculeze pH-ul soluției obținute.

375. Să se calculeze saltul, la titrarea unei soluții de CH_3COOH 0,1 n cu NaOH 0,1 n în limitele de ± 0,1% din cantitatea echivalentă de NaOH (adică între lipsă și exces de NaOH egal cu 0,1% din cantitatea lui echivalentă).

376. Să se calculeze eroarea la titrarea a 20 ml CH_3COOH 0,1 n cu NaOH 0,1 n: a) pînă la pH=10, b) pînă la pH=7.

377. Să se calculeze eroarea la titrarea a 20 ml NH_3 0,01 n cu HCl 0,01 n: a) pînă la pH=4 și b) pînă la pH=7.

378. Apa distilată care se găsește în contact cu aerul conține $1{,}3 \cdot 10^{-5}$ moli CO_2 la litru. Să se determine pH-ul apei, știind că

constantele de disociere ale bioxidului de carbon pină la prima şi a doua treaptă sînt egale cu $K_1=4\cdot10^{-7}$ şi $K_2=6\cdot10^{-11}$.

379. Să se calculeze: a) pH-ul unei soluţii de carbonat de sodiu 0,1 m şi b) gradul de hidroliză a Na_2CO_3 în această soluţie (pentru valorile lui K_1 şi K_2 la H_2CO_3, vezi problema 378).

380. Să se calculeze pH-ul unei soluţii de $NaHCO_3$ 0,1 m, plecînd de la constantele de disociere ale bioxidului de carbon (vezi problema 378).

381. Să se calculeze pH-ul: a) unei soluţii de KH_2PO_4 0,1 m şi b) K_2HPO_4 0,1m. Constantele de disociere ale H_3PO_4 sint:

$$K_1=7\cdot10^{-3};\ K_2=6\cdot10^{-8};\ K_3=2\cdot10^{-13}$$
$$(pK_1=2,1;\ pK_2=7,2;\ pK_3=12,7).$$

382. Să se calculeze în ce proporţie procentuală a fost neutralizată o soluţie de acid fosforic 0,1 m cu NaOH 0,1 n la pH=7, dacă se consideră ca 100% neutralizarea ei pină la NaH_2PO_4.

383. Să se calculeze in ce proporţie procentuală a fost neutralizată o soluţie de acid oxalic 0,1 m cu NaOH 0,1 n in prezenţa acidului acetic 0,1 n la pH=5 (ca 100% se consideră punctul de echivalenţă la neutralizarea $H_2C_2O_4$ pină la $HC_2O_4^-$).

384. Să se calculeze eroarea la titrarea unei soluţii de H_3PO_4 0,1 m cu NaOH 0,1 n, în prezenţa metiloranjului pînă la virarea culorii lui în proporţie de 75%, adică pînă la pH=4,3.

385. Să se calculeze eroarea la titrarea unei soluţi de HCl 0,1 n in prezenţa unei soluţii de NH_4Cl 0,1 n, cu NaOH 0,1 n, la pH=7.

386. Să se calculeze eroarea la titrarea cantităţii totale de acid oxalic 0,1 m şi acid acetic 0,1 n cu NaOH 0,1 n la pH=7.

387. Ce culoare şi ce grad de disociere au fenolftaleina şi metiloranjul la pH=7 (dacă se consideră ambii indicatori drept acizi slabi).

388. Ce culoare are metiloranjul la pH=5?

389. Ce indicator trebuie să se ia la titrarea acidului formic 0,1 cu NaOH 0,1 n?

390. Ce indicator trebuie să se ia la titrarea a) unei soluţii de HCl 0,1 n, în care se găseşte NH_4Cl, cu NaOH 0,1 n? b) unei soluţii de NaOH 0,1 n, care conţine KCN, cu HCl 0,1 n?

391. Cîţi mililitri HCl se consumă la titrarea în prezenţa fenolftaleinei, a hidroxidului de sodiu, care conţine circa 4% Na_2CO_3, dacă în prezenţa metiloranjului, pentru aceeaşi cantitate se consumă 25 ml?

392. La ce treaptă de neutralizare a unei soluţii de H_3PO_4 (0,1 m) va vira culoarea: a) metiloranjului; b) fenolftaleinei; c) turnesolului; d) roşului de fenol?

393. Să se calculeze constanta de disociere a indicatorului tropeolina 00 ca bază, după intervalul său în limitele de pH de la 1,3 la 3,2 (punctul mijlociu 2,5),

394. Să se calculeze constanta de disociere a unei baze în a cărei soluție 0,1 n, timolftaleina este de culoarea albastru-închis, iar nitramina este incoloră.

3. METODELE DE OXIDARE ȘI REDUCERE

Inainte de a rezolva problemele din acest capitol, trebuie să se citească în manual cum se determină:

1) titrul $KMnO_4$
2) titrul $Na_2S_2O_3$ și J
3) Fe_2O_3 din minereu
4) Ca^{2+}
5) NO_2^-
6) ClO_3^-
7) Cr, Mn și V în oțel
8) Cu^{2+}
9) Al^{3+} și Mg^{2+} prin intermediul oxichinolaților
10) MnO_2
11) Pb^{2+}
12) AsO_3^{3-} și AsO_4^{3-}
13) Sb^{3+} (cu BrO_3^-);
14) S în oțel și în cărbune
15) H_2S
16) SO_4^{2-} (prin intermediul $BaCrO_4$)
17) SO_2 (SO_3^{2-})

Se vor scrie pentru aceste determinări ecuațiile reacțiilor și se extrag datele (cantități de substanță, volume, concentrații, greutăți echivalente) care trebuie cunoscute pentru a se calcula cantitatea de substanță analizată sau concentrația soluției analizate (vezi pag. 95).

PROBLEME

Echivalenți[1])

395. Să se calculeze greutățile echivalente ale:

a) $KMnO_4$ în mediu acid și alcalin;
b) $K_2Cr_2O_7$;
c) K_2CrO_4 în reacții de oxidare și în reacții de precipitare;
d) HNO_3 în reacții de reducere pînă la NO și în reacții de neutralizare;
e) J;
f) $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ în reacția cu iodul;

---

[1]) Vezi problema 4 în legătură cu proporțiile de oxidant și reducător care reacționează, la diferitele moduri de exprimare a cantităților.

g) $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ în reacții de reducere și în reacții de neutralizare ;
h) H_2O_2 în reacțiile cu KJ și $KMnO_4$;
i) $(NH_4)_2 Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$;
j) fierului metalic (Fe^{2+} și Fe^{3+} în reacții de oxido-reducere).

396. Să se calculeze greutățile echivalente ale următoarelor substanțe la determinarea lor prin metodele volumetrice de oxido-reducere:

a) Fe_2O_3
b) Ca^{2+} ;
c) NO_2^- ;
d) ClO_3^- ;
e) Cr (prin intermediul CrO_4^{2-}) ;
f) Mn (prin intermediul MnO_4^-) ;
g) Mn^{2-} (la titrarea cu permanganat) ;
h) V (prin intermediul VO_4) ;
i) Cu^{2+} ;
j) Al^{3+} (prin intermediul oxichinolatului) ;
k) Mg^{2+} (prin intermediul oxichinolatului) ;
l) MnO_2 ;
m) J ;
n) AsO_3^{3-} și AsO_4^{3-}
o) Sb^{3+} (la titrare cu soluție de $KBrO_3^-$) ;
p) S în cărbune (prin intermediul SO_2) ;
q) S în oțel (prin intermediul H_2S) ;
r) SO_4^{2-} (prin intermediul $BaCrO_4$) ;
s) SO_2 ;
t) Pb^{2+} (prin intermediul $PbCrO_4$) ;
u) $KH(JO_3)_2$ la determinarea iodometrică.

Calculele la prepararea soluțiilor de lucru

397. Să se găsească: a) titrul, b) normalitatea, c) molaritatea; d) titrul în raport cu iodul la o soluție pentru prepararea căreia s-au luat 5,200 g $K_2Cr_2O_7$ la litru.

398. Cîte grame de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ sînt necesare pentru a prepara: a) 1300 ml soluție 0,1 n; b) 1300 ml soluție al cărei titru în raport cu iodul este 0,01500?

399. Să se găsească pentru o soluție de $KMnO_4$ 0,1010 n; a) molaritatea, b) titrul; c) titrul în raport ce oxigenul: d) titrul în raport cu fierul.

g) $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ în reacții de reducere și în reacții de neutralizare ;
h) H_2O_2 în reacțiile cu KJ și $KMnO_4$;
i) $(NH_4)_2 Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$;
j) fierului metalic (Fe^{2+} și Fe^{3+} în reacții de oxido-reducere).

396. Să se calculeze greutățile echivalente ale următoarelor substanțe la determinarea lor prin metodele volumetrice de oxido-reducere:

a) Fe_2O_3
b) Ca^{2+} ;
c) NO_2^- ;
d) ClO_3^- ;
e) Cr (prin intermediul CrO_4^{2-}) ;
f) Mn (prin intermediul MnO_4^-) ;
g) Mn^{2-} (la titrarea cu permanganat) ;
h) V (prin intermediul VO_4) ;
i) Cu^{2+} ;
j) Al^{3+} (prin intermediul oxichinolatului) ;
k) Mg^{2+} (prin intermediul oxichinolatului) ;
l) MnO_2 ;
m) J ;
n) AsO_3^{3-} și AsO_4^{3-}
o) Sb^{3+} (la titrare cu soluție de $KBrO_3^-$) ;
p) S în cărbune (prin intermediul SO_2) ;
q) S în oțel (prin intermediul H_2S) ;
r) SO_4^{2-} (prin intermediul $BaCrO_4$) ;
s) SO_2 ;
t) Pb^{2+} (prin intermediul $PbCrO_4$) ;
u) $KH(JO_3)_2$ la determinarea iodometrică.

Calculele la prepararea soluțiilor de lucru

397. Să se găsească: a) titrul, b) normalitatea, c) molaritatea; d) titrul în raport cu iodul la o soluție pentru prepararea căreia s-au luat 5,200 g $K_2Cr_2O_7$ la litru.

398. Cîte grame de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ sînt necesare pentru a prepara: a) 1300 ml soluție 0,1 n; b) 1300 ml soluție al cărei titru în raport cu iodul este 0,01500?

399. Să se găsească pentru o soluție de $KMnO_4$ 0,1010 n; a) molaritatea, b) titrul; c) titrul în raport ce oxigenul: d) titrul în raport cu fierul.

400. Normalitatea unei soluții de HNO_3 ca acid este egală cu 0,1121; să se găsească normalitatea ei ca oxidant în reacția de reducere pînă la NO.

401. Acidul azotic cu densitatea 1,185 conține 30,1% HNO_3. Să se calculeze normalitatea lui în reacțiile de oxidare, dacă prin această reacție NHO_3 se reduce pînă la NO.

402. Să se exprime concentrația unei soluții de $KMnO_4$ 0,1000 n în procente de Fe, care corespund fiecărui mililitru din această soluție, dacă la determinarea fierului proba cîntărită de minereu se ia întotdeauna exact egală cu 0,5000 g.

403. S-au amestecat următoarele soluții de bicromat de potasiu: 300 ml, conținînd în acest volum 1,56 g $K_2Cr_2O_7$, 400 ml 0,0365 m și 250 ml 0,213 n; apoi amestecul a fost diluat pînă la 1 l. Care este normalitatea soluției obținute în reacțiile de oxidare?

404. Cîte grame de $NaNO_2$ trebuie să se adauge la o soluție care conține 1,25 g As_2O_3, pentru ca la diluarea pînă la 1 l, soluția obținută să aibă, ca reducător mixt o normalitate de 0,050 n?

405. Pînă la ce volum trebuie să se dilueze 1 500 ml de soluție $K_2Cr_2O_7$, 0,1 n, pentru obținerea unei soluții, a cărei titru în raport cu fierul să fie 0,005000?

406. Cîți mililitri $K_2Cr_2O_7$ 1,000 n trebuie să se adauge la 1 300 ml soluți $K_2Cr_2O_7$, a cărei ui titru în raport cu fierul este 0,004500, pentru a se obține o soluție, al cărei titru în raport cu fierul să fie 0,005000?

Titrarea directă

407. Cîte miligrame de iod conține o soluție analizată, dacă la titrarea ei s-au consumat 20 ml tiosulfat 0,1040 n:

408. Cît $Na_2C_2O_4$ trebuie să se cîntărească pentru ca la titrare să se consume 20 ml $KMnO_4$ 0,1 n?

409. La titrarea unei probe de 0,1133 g $Na_2C_2O_4$ chimic pur, s-au consumat în mediu acid, 20,75 ml soluție de $KMnO_4$. Să se găsească: a) normalitatea acestei soluții, b) titrul ei în raport cu fierul.

410. La 0,1200 g $K_2Cr_2O_7$, s-a adăugat un exces de KJ și HCl, iodul pus în libertate s-a retitrat cu 22,85 ml $Na_2S_2O_3$. Să se găsească: a) normalitatea soluției de tiosulfat și b) titrul ei în raport cu iodul.

411. La titrarea a 20 ml soluție de iod s-au consumat 21,35 ml $Na_2S_2O_3$ 0,1135 n. Care este normalitatea soluției de iod și titrul ei?

412. La o soluție acidă de KJ s-au adăugat 20 ml $KMnO_4$ 0,1133 n și iodul pus în libertate s-a retitrat cu 25,9 ml tiosulfat. Care este normalitatea soluției de tiosulfat?

413. 25 ml soluție permanganat al cărei titru în raport cu oxigenul este 0,0008112 s-au adăugat la o soluție care conține în exces KJ și acid; iodul pus în libertate s-a retitrat cu 24,14 ml soluție tiosulfat. Să se calculeze titrul $Na_2S_2O_3$ în raport cu iodul.

414. Titrul unei soluții de tiosulfat de sodiu s-a determinat după următoarea schemă: $Cu \rightarrow Cu^{2+}$; $2Cu^{2+} + 4J^{-} \rightarrow Cu_2J_2 + J_2$; $J_2 + S_2O_3^{2-} \rightarrow 2J^{-} + S_4O_6^{2-}$. In acest scop s-a cîntărit 0,1250 g cupru pur iar pentru titrarea iodului pus în libertate s-au consumat 21,10 ml tiosulfat analizat. Să se calculeze: a) titrul acestei soluții; b) titrul ei în raport cu Cu și c) titrul ei în raport cu J.

415. Pentru determinarea titrului unei soluții de arsenit de sodiu s-au cîntărit 0,3125 g etalon de oțel, conținînd 1,05% Mn. Ultimul prin tratare corespunzătoare, a fost trecut în MnO_4^{-} și titrat cu 22,50 ml soluție Na_3AsO_3. Să se calcleze titrul Na_3AsO_3 în raport cu manganul.

416. Pentru 50 ml soluție de $H_2C_2O_4$ s-au consumat la titrare 21,16 ml KOH ($T = 0,01234$). Pe de altă parte, pentru 20 ml din aceeași soluție de $H_2C_2O_4$ sînt necesari 19,67 ml soluție $KMnO_4$. Să se determine titrul $KMnO_4$ în raport cu oxigenul.

417. Ce volum de $KMnO_4$ 0,1 n este suficient pentru a oxida: a) 0,2 g $Na_2C_2O_4$, b) Fe^{2+} din 0,40 g minereu care conține aproximativ 50% fier?

418. 0,2133 g minereu au fost dizolvate în acid clorhidric. Fierul conținut în probă a fost redus pînă la Fe^{2+} și apoi titrat cu $KMnO_4$ 0,1117 n din care s-au consumat 17,20 ml. Să se găsească conținutul procentual de Fe în minereu.

419. Ce cantitate de minereu, conținînd aproximativ 70% Fe_2O_3, trebuie să se cîntărească pentru analiză, pentru ca după reacția corespunzătoare, la titrarea Fe^{3+} să se consume 20—30 ml $KMnO_4$ 0,1 n?

420. Din 5,00 g aliaj conținînd plumb, acesta printr-o serie de operații a fost trecut în $PbCrO_4$. Prin tratarea acestui precipitat cu acizi și KJ s-a pus în libertate J, pentru titrarea căruia s-a consumat 10,20 ml $Na_2S_2O_3$ 0,1031 n. Să se calculeze conținutul procentual de plumb în aliaj.

421. Cît minereu trebuie să se cîntărească, pentru determinarea fierului, ca la 1 ml $K_2Cr_2O_7$ 0,1000 n (la titrarea Fe^{2+}) să corespundă 2% Fe_2O_3?

422. După o serie de operații, din 1,021 g oțel, manganul conținut, a fost trecut în soluție sub formă de MnO_4^- la titrarea căruia s-au consumat 12,4 ml soluție 0,0300 n preparată dintr-un amestec de Na_3AsO_3 și $NaNO_2$. Să se găsească conținutul procentual de mangan în oțel.

423. 4,00 g oțel au fost arse într-un cuptor tubular, în curent de oxigen pentru determinarea conținutului de sulf. SO_2 pus în libertate a fost absorbit într-o soluție de amidon și titrat imediat cu o soluție de iod. Care este procentul de sulf conținut în oțel, dacă la titrarea SO_2 s-au consumat 1,6 ml iod cu $T=0{,}00662$?

424. Să se calculeze conținutul procentual de cupru dintr-un minereu, după următoarele date: din 0,5100 g minereu, după o serie de operațiuni, cuprul a fost trecut în soluție sub formă de Cu^{2+}, adăugîndu-se la această soluție iodură de potasiu, a fost pus în libertate iodul, pentru titrarea căruia s-au consumat 14,10 ml tiosulfat ($T_{Na_2S_2O_3/Cu}=0{,}006500$).

425. 0,1602 g calcar au fost dizolvate în acid clorhidric, după care Ca^{2+} a fost precipitat sub formă de CaC_2O_4; precipitatul spălat a fost dizolvat în acid sulfuric diluat și titrat cu 20,75 ml $KMnO_4$, al cărui titru în raport cu $CaCO_3$ este egal cu 0,00602. Să se calculeze conținutul procentual de $CaCO_3$ în calcar.

426. La titrarea Fe^{2+} într-o soluție obținută din 0,2115 g minereu conținînd fier, s-au consumat 24,18 ml $KMnO_4$, al cărui titru în raport cu oxigenul este egal cu 0,0008112. Să se calculeze conținutul procentual de Fe_2O_3 în minereu.

427. La analiza unei probe de 0,2435 dolomit Ca^{2+} s-a separat sub formă de CaC_2O_4 la titrarea căruia s-au consumat 42,20 ml $KMnO_4$ ($T_{KMnO_4/Fe}=0{,}005139$). Cîte procente de $CaCO_3$ conține dolomitul?

428. La analiza unei probe de clorură de var, 3,50 g au fost triturate cu apă și diluate pînă la 250 ml, după care la titrarea a 25 ml din această soluție s-au consumat 36,50 ml soluție de As_2O_3 0,025 m. Care este procentul de clor activ în proba de clorură de var?

429. Sulful dintr-o probă de 0,2100 g a fost trecut (prin ardere) în SO_2. Acesta a fost captat într-o soluție diluată de amidon și titrat imediat cu o soluție de iod, din care 1 ml este echivalent cu 1,010 ml $Na_2S_2O_3$ 0,0102 n. Să se calculeze conținutul procentual de sulf din cărbune, dacă la titrare s-au consumat 18,0 ml soluție de iod.

430. Pentru analiza unui aliaj antifricțiune, s-au luat 1,020 g care au fost dizolvate în acid sulfuric, în soluția obținută s-a titrat

Sb^{3+} cu $KBrO_3$ 0,1105 n, din care s-au consumat 21,20 ml. Apoi în aceeași soluție s-a redus staniul cu plumb metalic; pentru titrare s-au consumat 16,90 ml soluție de iod ($T_{J/Sn}$ = 0,00600). Să se calculeze conținutul procentual de stibiu și staniu în aliajul antifricțiune.

431. La analiza unui oxid de fier cu compoziție necunoscută, într-o soluție a unei probe de 0,1000 g tot fierul a fost redus pînă la fier bivalent și apoi titrat cu $K_2Cr_2O_7$ 0,0993 n, din care s-au consumat 13,05 ml. Care este formula oxidului de fier analizat — FeO, Fe_2O_3 sau Fe_3O_4?

432. a) Să se determine conținutul procentual de Fe_2O_3 și Al_2O_3 într-un mineral, dacă la analiza lui s-au obținut următoarele date:

S-au cîntărit 801,0 mg mineral; greutatea precipitatului calcinat de „sesquioxizi" — 224,1 mg; după trecerea acestui precipitat în soluție și reducerea Fe^{3+} la Fe^{2+} cu clorură stanoasă, Fe^{2+} a fost titrat cu 7,96 ml soluție de $KMnO_4$ 0,1011 n.

b) Să se găsească erorile procentuale la determinarea conținutului de Fe_2O_3 și Al_2O_3 în cazul precedent, dacă s-a constatat că la analiză nu s-a ținut seama de prezența în mineral a 1,00 % V_2O_5. La reducerea cu clorură stanoasă, vanadiul pentavalent se reduce la vanadiu tetravalent.

c) Care ar fi fost erorile de determinare dacă reducerea nu s-ar fi făcut cu clorură stanoasă, ci cu zinc metalic (în acest caz vanadiul pentavalent se reduce la vanadiu bivalent).

Titrarea excesului

433. La 2,50 ml $KClO_3$ s-au adăugat 25,00 ml $FeSO_4$, 0,1200 n, excesul de $FeSO_4$ a fost apoi retitrat cu 5,0 ml $KMnO_4$ 0,1100 n. Să se calculeze conținutul procentual de $KClO_3$ în soluție, dacă densitatea acestei soluții este egală cu 1,020.

434. Pentru determinarea conținutului de sulf în oțel, s-au cîntărit 7,12 g substanță care a fost tratată cu acid clorhidric iar hidrogenul sulfurat degajat a fost absorbit într-o soluție mixtă de acetat de cadmiu și zinc. Apoi această soluție, împreună cu precipitatul (CdS și ZnS), a fost tratată cu 20 ml soluție de iod și, în sfîrșit, excesul de iod s-a titrat cu 5,10 ml soluție $Na_2S_2O_3$. Să se calculeze conținutul procentual de sulf în oțel, dacă $T_{J/S}$ = 0,000802 și 1 ml din soluția de iod este echivalent cu 1,022 ml din soluția de tiosulfat.

435. Să se calculeze conținutul procentual de crom dintr-un oțel după următoarele date. După dizolvarea a 1,050 g din oțelul

analizat cromul a fost oxidat pînă la ClO_4^{2-}. Apoi, la soluție s-au adăugat 25,00 mg soluție de sare Mohr — $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ și excesul de Fe^{2+} s-a titrat cu 8,10 ml $KMnO_4$ ($T_{KMnO_4/Cr} = 0{,}0005100$; 25,0 ml din soluția de sare Mohr sînt echivalenți cu 24,10 ml $KMnO_4$).

436. Dintr-o soluție obținută din 1,048 g substanță analizată, conținînd calciu, acesta a fost precipitat cu 25,00 ml soluție de $H_2C_2O_4$. Apoi în $^1/_4$ din filtrat, excesul de $C_2O_4^{2-}$ s-a titrat cu 5,00 ml $KMnO_4$ 0,1025 n. Pentru a determina concentrația soluției de $H_2C_2O_4$ luate, ea a fost diluată cu de patru ori cantitatea de apă; pentru 25,00 ml soluție diluată s-au consumat la titrare 24,10 ml $KMnO_4$. Cîte procente de CaO conține substanța analizată?

437. Cîte grame de substanță, conținînd 75 % MnO_2, trebuie să se ia la analiză, pentru ca după reacția cu 30,0 ml $H_2C_2O_4$ 0,1075 n, excesul de $C_2O_4^{2-}$ să poată fi titrat cu 5,0 ml $KMnO_4$ (1 ml $KMnO_4$ este echivalent cu 1,025 ml soluție $H_2C_2O_4$)?

438. După dizolvarea unei probe de 2,10 g oțel etalon conținînd 1,48 % crom, acesta a fost trecut în CrO_4^{2-} și în soluție s-a adăugat 25,00 ml $FeSO_4$, al cărei exces a fost apoi titrat cu 4,20 ml $KMnO_4$. Pentru 25,00 ml $FeSO_4$ se consumă 24,30 ml $KMnO_4$. Să se calculeze după aceste date: a) $T_{KMnO_4/Cr}$; b) N_{KMnO_4} și c) T_{FeSO_4}.

439. Cîți mililitri $FeSO_4$ 0,100 n sînt necesari pentru a reduce $KClO_3$ din 0,102 g sare care conține 35 % oxigen activ, cu condiția ca la titrarea excesului de $FeSO_4$ să se consume aproximativ 5 ml $KMnO_4$ cu $T_{KMnO_4/O} = 0{,}000810$?

440. La analiza sulfurii de sodiu, s-au cîntărit 10,00 g substanță și s-au preparat 500 ml soluție. Din această soluție inițială s-au luat două probe.

1) Pentru determinarea conținutului total de $Na_2S \cdot 9H_2O$ și $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ [1]) 25 ml din această soluție s-au turnat într-un balon care conținea 50 ml soluție de iod 0,1050 n și acid, iar apoi excesul de iod a fost titrat cu 12,91 ml tiosulfat 0,1010 n.

2) Pentru determinarea conținutului de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ [2]) s-au luat 50 ml din soluția inițială și prin tratare cu sulfat de zinc s-a precipitat Na_2S, iar apoi jumătate din filtrat s-a titrat cu o soluție de iod 0,0100 n, din care s-au consumat 5,65 ml.

Să se calculeze cantitatea în procente de $Na_2S \cdot 9H_2O$ și $Na_2SO_3 \cdot 5H_2O$ conținute în sulfură de sodiu analizată.

---

[1]) In sulfura de sodiu se consideră ca $N_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ toate celelalte substanțe oxidate de iod, înafară de $Na_2S \cdot 9H_2O$.

[2]) Vezi nota de mai sus.

441. Pentru a determina conținutul de $NaHSO_3$ și Na_2SO_3 din bisulfit, s-au cîntărit 1,000 g substanță și s-au preparat 200 ml soluție, apoi s-au făcut două determinări paralele:

1) 25 ml din această soluție s-au adăugat la 25 ml soluție de iod și excesul de iod rămas după reacția cu Na_2SO_3 și $NaHSO_3$ s-a titrat cu $Na_2S_2O_3$ 0,1002 n din care s-au consumat 1,34 ml (25 ml din soluția de iod sînt echivalenți cu 24,20 ml $Na_2S_2O_3$);

2) In 50 ml din aceeași soluție, $Na_2S_2O_3$ și $NaHSO_4$ s-au oxidat cu H_2O_2 pînă la Na_2SO_4; acidul sulfuric format (din $NaHSO_3$) a fost titrat cu 22,3 ml NaOH 0,1000 n.

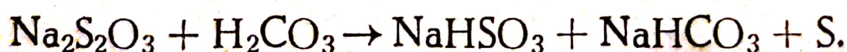
Care este conținutul procentual de $NaHSO_3$ și Na_2SO_3 în bisulfit?

442. Pentru 1,200 g substanță formată dintr-un amestec de $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, $KHC_2O_4 \cdot H_2O$ și impurități indiferente, la neutralizarea soluției pînă la sarea neutră s-au consumat 37,80 ml NaOH 0,2500 n; pe de altă parte, la titrarea cu permanganat, pentru 0,400 g din aceeași substanță s-au consumat 43,10 ml $KMnO_4$ 0,1250 n.

Să se găsească compoziția procentuală a substanței analizate,

443. Acidul sulfuric fumans (oleum) este format din H_2SO_4, SO_3 și SO_2. Pentru analiză, din 2,000 g din proba de cercetat s-au preparat 500 ml soluție. Pentru 50 ml din această soluție, la titrare (în prezența metiloranjului) [1]) s-au consumat 42,4 ml NaOH 0,1000 n. Pe de altă parte, pentru 100 ml din aceeași soluție s-au consumat 1,85 ml soluție de iod 0,1010 n. Se cere (scriindu-se trei ecuații cu trei necunoscute) să se determine compoziția procentuală a probei de oleum cercetată.

444. La păstrarea unei soluții de tiosulfat 0,1752 n, 1 % $Na_2S_2O_3$ s-a descompus sub acțiunea acidului carbonic prezent în soluție. Descompunerea are loc după ecuația:



$$Na_2S_2O_3 + H_2CO_3 \rightarrow NaHSO_3 + NaHCO_3 + S.$$

La rîndul său, $NaHSO_3$ format este un reducător ($NaHSO_3 + H_2O + 2J \rightarrow NaHSO_4 + 2HJ$). Care este noua normalitate a soluției de tiosulfat, atunci cînd ea se întrebuințează ca reducător?

Potențialul de oxido-reducere la titrare

Calcularea potențialului de oxido-reducere în diferitele momente ale titrării este necesară pentru clarificarea condițiilor de titrare și de folosire a indicatorilor, pentru determinarea eventualelor erori ale titrării date, etc.

---

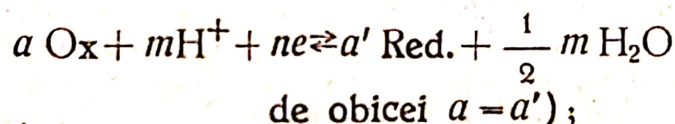
[1]) H_2SO_3 se titrează pînă la $NaHSO_3$.

Inainte de a rezolva problemele din acest capitol, trebuie să se cunoască capitolele respective din manual.

Potențialul de oxido-reducere al unei soluții de titrat (care se măsoară prin potențialul unui electrod de platină cufundat în soluția de titrat, în raport cu electrodul de hidrogen) se calculează după ecuația lui Nernst (în milivolți[1]):

$$E = E_0 - \frac{58}{n} \lg \frac{[\text{Red.}]^a}{[\text{Ox.}]^a [\text{H}^+]^m} \; mV$$

unde [Red.] — concentrația formei reduse a ionului;
[Ox.] — concentrația formei oxidate a ionului;
$[H^+]$ — concentrația ionilor de hidrogen;
m, n și a — numărul ionilor de hidrogen, numărul electronilor și numărul ionilor de oxidant sau reducător în ecuația iono-electronică a reacției de titrare;



$$a\,\text{Ox} + m\text{H}^+ + ne \rightleftarrows a'\,\text{Red.} + \frac{1}{2} m\,\text{H}_2\text{O}$$

de obicei $a = a'$);

E_0 — potențialul normal de oxido-reducere; el se găsește din tabele[2]) și este numeric egal cu E în cazul cînd raportul de sub semnul log este egal cu 1 (log 1=0).

De exemplu, pentru o soluție care conține Mn^{2+} și MnO_4^- avem:

$$E = 1\,520 - \frac{58}{5} \lg \frac{[\text{Mn}^{2+}]}{[\text{MnO}_4^-]\cdot[\text{H}^+]^8} \; mV.$$

In timpul titrării, potențialul electrodului cufundat în soluția de titrat variază corespunzător cu variația concentrației ionilor în această soluție. Pentru a calcula potențialul, se poate lua ecuația iono-electronică a reacției, fie pentru ionul de titrat, fie pentru ionul care titrează, pînă la punctul de echivalență sînt cunoscute concentrațiile ambelor forme (Ox. și Red.) numai pentru ionul de titrat, iar după acest punct, numai pentru ionul care titrează.

Astfel de exemplu, la titrarea Fe^{2+} cu permanganat, înainte de punctul de echivalență se cunosc concentrațiile Fe^{2+} și Fe^{3+}. Se

---

[1]) La calculul punctelor de pe curbele de titrare E și E_0 se exprimă de obicei în milivolți. Pentru multe alte cazuri, ecuația lui Nernst se exprimă (pentru E și E_0) în volți. In acest caz, în locul numărului 58 trebuie să fie 0,058 (vezi pag. 126).

[2]) Vezi la Anexe. Vezi de asemenea Lurie pag. 194—211, tab. 30 sau „Manualul chimistului" vol. III, pag. 50—51, Goshimizdat, 1952.

441. Pentru a determina conținutul de $NaHSO_3$ și Na_2SO_3 din bisulfit, s-au cîntărit 1,000 g substanță și s-au preparat 200 ml soluție, apoi s-au făcut două determinări paralele:

1) 25 ml din această soluție s-au adăugat la 25 ml soluție de iod și excesul de iod rămas după reacția cu Na_2SO_3 și $NaHSO_3$ s-a titrat cu $Na_2S_2O_3$ 0,1002 n din care s-au consumat 1,34 ml (25 ml din soluția de iod sînt echivalenți cu 24,20 ml $Na_2S_2O_3$);

2) In 50 ml din aceeași soluție, $Na_2S_2O_3$ și $NaHSO_4$ s-au oxidat cu H_2O_2 pînă la Na_2SO_4; acidul sulfuric format (din $NaHSO_3$) a fost titrat cu 22,3 ml NaOH 0,1000 n.

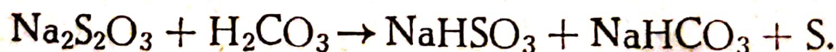
Care este conținutul procentual de $NaHSO_3$ și Na_2SO_3 în bisulfit?

442. Pentru 1,200 g substanță formată dintr-un amestec de $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, $KHC_2O_4 \cdot H_2O$ și impurități indiferente, la neutralizarea soluției pînă la sarea neutră s-au consumat 37,80 ml NaOH 0,2500 n; pe de altă parte, la titrarea cu permanganat, pentru 0,400 g din aceeași substanță s-au consumat 43,10 ml $KMnO_4$ 0,1250 n.

Să se găsească compoziția procentuală a substanței analizate,

443. Acidul sulfuric fumans (oleum) este format din H_2SO_4-SO_3 și SO_2. Pentru analiză, din 2,000 g din proba de cercetat s-au preparat 500 ml soluție. Pentru 50 ml din această soluție, la titrare (în prezența metiloranjului) [1]) s-au consumat 42,4 ml NaOH 0,1000 n. Pe de altă parte, pentru 100 ml din aceeași soluție s-au consumat 1,85 ml soluție de iod 0,1010 n. Se cere (scriindu-se trei ecuații cu trei necunoscute) să se determine compoziția procentuală a probei de oleum cercetată.

444. La păstrarea unei soluții de tiosulfat 0,1752 n, 1 % $Na_2S_2O_3$ s-a descompus sub acțiunea acidului carbonic prezent în soluție. Descompunerea are loc după ecuația:



$$Na_2S_2O_3 + H_2CO_3 \rightarrow NaHSO_3 + NaHCO_3 + S.$$

La rîndul său, $NaHSO_3$ format este un reducător ($NaHSO_3 + H_2O + 2J \rightarrow NaHSO_4 + 2HJ$). Care este noua normalitate a soluției de tiosulfat, atunci cînd ea se întrebuințează ca reducător?

Potențialul de oxido-reducere la titrare

Calcularea potențialului de oxido-reducere în diferitele momente ale titrării este necesară pentru clarificarea condițiilor de titrare și de folosire a indicatorilor, pentru determinarea eventualelor erori ale titrării date, etc.

---

[1]) H_2SO_3 se titrează pînă la $NaHSO_3$.

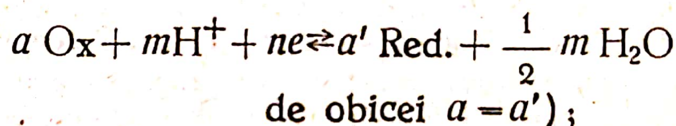


Inainte de a rezolva problemele din acest capitol, trebuie să se cunoască capitolele respective din manual.

Potențialul de oxido-reducere al unei soluții de titrat (care se măsoară prin potențialul unui electrod de platină cufundat în soluția de titrat, în raport cu electrodul de hidrogen) se calculează după ecuația lui Nernst (în milivolți[1]):

$$E = E_0 - \frac{58}{n} \lg \frac{[\text{Red.}]^a}{[\text{Ox.}]^a [\text{H}^+]^m} \ mV$$

unde [Red.] — concentrația formei reduse a ionului;
[Ox.] — concentrația formei oxidate a ionului;
$[H^+]$ — concentrația ionilor de hidrogen;
m, n și a — numărul ionilor de hidrogen, numărul electronilor și numărul ionilor de oxidant sau reducător în ecuația iono-electronică a reacției de titrare;



$$a\,\text{Ox} + m\text{H}^+ + ne \rightleftarrows a'\,\text{Red.} + \frac{1}{2} m\,H_2O$$

de obicei $a = a'$);

E_0 — potențialul normal de oxido-reducere; el se găsește din tabele[2]) și este numeric egal cu E în cazul cînd raportul de sub semnul log este egal cu 1 (log 1=0).

De exemplu, pentru o soluție care conține Mn^{2+} și MnO_4^- avem:

$$E = 1\,520 - \frac{58}{5} \lg \frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-] \cdot [H^+]^8} \ mV.$$

In timpul titrării, potențialul electrodului cufundat în soluția de titrat variază corespunzător cu variația concentrației ionilor în această soluție. Pentru a calcula potențialul, se poate lua ecuația iono-electronică a reacției, fie pentru ionul de titrat, fie pentru ionul care titrează, pînă la punctul de echivalență sînt cunoscute concentrațiile ambelor forme (Ox. și Red.) numai pentru ionul de titrat, iar după acest punct, numai pentru ionul care titrează.

Astfel de exemplu, la titrarea Fe^{2+} cu permanganat, înainte de punctul de echivalență se cunosc concentrațiile Fe^{2+} și Fe^{3+}. Se

---

1) La calculul punctelor de pe curbele de titrare E și E_0 se exprimă de obicei în milivolți. Pentru multe alte cazuri, ecuația lui Nernst se exprimă (pentru E și E_0) în volți. In acest caz, în locul numărului 58 trebuie să fie 0,058 (vezi pag. 126).

2) Vezi la Anexe. Vezi de asemenea Lurie pag. 194—211, tab. 30 sau „Manualul chimistului" vol. III, pag. 50—51, Goshimizdat, 1952.

cunoaşte de asemenea concentraţia Mn^{2+} pe cînd concentraţia MnO_4^- care nu este egală cu zero din cauza unei oarecare reversibilităţi a reacţiei nu este cunoscută. Această concentraţie nu poate fi considerată egală cu zero, deoarece conform ecuaţiei lui Nernst, acest lucru ar corespunde unui potenţial de oxido-reducere infinit de mare al unui astfel de sistem. După punctul de echivalenţă, în mod analog, se cunosc concentraţiile Mn^{2+}, MnO_4^- şi Fe^{3+} şi nu se cunoaşte concentraţia foarte mică a Fe^{2+} care a rămas neoxidat în prezenţa unui exces de MnO_4^-.

In felul acesta, înainte de punctul de echivalenţă, potenţialul se calculează din ecuaţia reacţiei pentru Fe^{2+}, iar după acest punct, din ecuaţia reacţiei pentru MnO_4^-.

Erorile de titrare se calculează în mod analog, dar în acest caz, necunoscuta nu este potenţialul de oxido-reducere, ci concentraţia substanţei titrate incomplet sau în exces.

Potenţialul de oxido-reducere, precum şi erorile de titrare se pot calcula, folosind ecuaţia generală a curbei, titrării date, care exprimă acest potenţial în funcţie de cantitatea soluţiei de lucru adăugată, pentru orice punct al titrării (atît înainte cît şi după punctul de echivalenţă)[1]).

Aceste ecuaţii se deduc din sistemul de ecuaţii care leagă între ele concentraţiile diferiţilor ioni, precum şi concentraţiile ionilor de potenţialul de oxido-reducere.

Aceste ecuaţii trebuie folosite neapărat în cazurile unor titrări complicate, de exemplu în cazul calculării diferitelor puncte la titrarea unui amestec format din cîţiva oxidanţi sau cîţiva reducători, în care potenţialul de oxido-reducere nu depinde de concentraţia ionilor, unei singure substanţe, ci a mai multor substanţe.

Exemple de astfel de probleme sînt problemele 450 şi 451.

PROBLEME[2])

445. Să se calculeze potenţialul de oxido-reducere (în raport cu electrodul de hidrogen) a unei soluţii care se obţine adăugînd: a) la 20 ml $FeSO_4$ 0,1 n 18 ml $KMnO_4$ 0,1 n; b) la 20 ml Na_3AsO_3 0,1 n, 18 ml soluţie de J_2 0,1 n la pH=9.

446. Să se calculeze potenţialul de oxido-reducere a unei soluţii de $FeSO_4$ titrat cu o soluţie de $KMnO_4$ (aciditatea fiind la 1 n): a) în proporţie de 95% şi b) cu un exces de 5%.

447. Să se calculeze saltul la titrarea unei soluţii de $FeSO_4$ cu $KMnO_4$ între titrarea incompletă şi excesul ultimei soluţii, în proporţie de 0,1%.

---

[1]) *E. V. Alexeevscki, R. K. Golt, A. P. Musakin*, Analiza cantitativă. Goshimizdat, 1953, pap. 353.

[2]) Pentru valorile lui E_0 necesare în probleme, vezi pag. la Anexe sau Lurie, tab. 30.

448. Să se calculeze potențialul de oxido-reducere a unei soluții în punctul de echivalență la titrarea unei soluții de $FeSO_4$ 0,1 n cu $KMnO_4$ 0,1 n, (la pH=0).

449. Să se calculeze eroarea la titrarea unei soluții de $FeSO_4$ cu $KMnO_4$ pînă la E=830 mV.

450. Să se calculeze în ce proporție (în procente) va fi titrată o soluție de Fe^{2+} 0,1 n, în prezența unei soluții de VO^{2+} 0,1 n, cu $KMnO_4$ 0,1 n, la E=900 mV și la pH=0,3.

451. Să se calculeze eroarea la titrarea unei soluții de VO^{2+} 0,1 n, în prezența unei soluții de Cr^{3+} 0,1 n, cu o soluție de $KMnO_4$ 0,1 n, la E= 1120 mV și la pH=0,3.

452. Ce indicator de oxido-reducere trebuie să se ia la titrarea unei soluții de Fe^{2+} 0,1 n cu $K_2Cr_2O_7$ 0,1 n (concentrația H^+ este egală cu 1)?

4. METODA PRECIPITARII ȘI FORMĂRII DE COMPLECȘI

Inainte de rezolvarea problemelor din acest capitol se va citi din manual cum se determină Cl^- (prin titrare directă și titrarea excesului) CN^-, Zn^{2+}, și cum se determină titrul soluțiilor de lucru respective. Se vor scrie ecuațiile reacțiilor pentru aceste determinări și se vor extrage datele cantităților de substanță ce trebuie cîntărite, volume, concentrații, echivalenți) care trebuie cunoscute pentru calculul cantității de substanță analizată sau a concentrației soluției analizate (vezi pag. 94—95).

PROBLEME

Soluții de lucru. Titrarea

453. Să se calculeze titrul unei soluții de $AgNO_3$ 0,1121 n în raport cu: a) $AgNO_3$ b) clorul și c) NaCl.

454. Cîtă clorură de sodiu trebuie să se cîntărească la determinarea titrului unei soluții de azotat de argint 0,1 n, cînd se lucrează cu o biuretă: a) de 25 ml, b) de 5 ml?

455. Cîte miligrame de KCN se găsesc într-o soluție la titrarea căreia pînă la apariția unei tulbureli persistente se consumă 26,05 ml soluție de $AgNO_3$ 0,1015 n?

456. Să se calculeze: a) normalitatea și b) titrul în raport cu clorul pentru o soluție de $AgNO_3$, de asemenea c) normalitatea unei soluții de NH_4CNS, dacă prin reacția dintre 30,00 ml de $AgNO_3$ cu 0,1173 g NaCl, excesul de Ag^+ s-a titrat cu 3,20 ml NH_4CNS. In prealabil s-a determinat că la titrarea a 20 ml $AgNO_3$ se consumă 21,0 ml NH_4CNS.

457. La o soluție din 0,2266 g substanță conținînd clor s-au adăugat 30,00 ml $AgNO_3$ 0,1121 n, iar apoi excesul de Ag^+ s-a titrat cu 0,50 ml NH_4CNS 0,1158 n. Să se calculeze conținutul procentual de clor din substanța analizată.

458. Cîți mililitri de $K_4Fe(CN)_6$ 0,0500 m, se consumă la titrarea a 25 ml $ZnSO_4$ 0,1020 m?

459. O soluție preparată din 0,3800 g substanță, conținînd oxid de zinc a fost tratată cu 24,0 ml $K_4Fe(CN)_6$ 0,0510 m, excesul de $K_4Fe(CN)_6$ a fost apoi titrat (cu corecție pentru indicator) cu 8,4 ml $ZnSO_4$ 0,104 n. Cîte procente de oxid de zinc conține substanța analizată?

460. Cîtă substanță conținînd 60% NaCl și 37% KCl trebuie să se ia la analiză pentru ca prin reacția cu 25 ml $AgNO_3$ 0,1 n, excesul de Ag^+ să se titreze cu 5 ml de NH_4CNS (1 ml NH_4CNS este echivalent cu 1,10 ml $AgNO_3$)?

461. La determinarea puterii calorifice a unei huile prin arderea unei probe de 1,05 g, în oxigen într-o bombă calorimetrică, tot sulful conținut în cărbune a trecut în H_2SO_4. Pentru determinarea conținutului de sulf în cărbune, reziduul din bombă a fost tratat cu apă, la soluția obținută s-au adăugat 25 ml $BaCl_2$ 0,050 n, apoi excesul de Ba^{2+} s-a titrat cu 0,50 ml Na_2SO_4 0,044 n (în prezența rodizonatului de sodiu ca indicator). Să se calculeze conținutul procentual de sulf din cărbune.

462. Să se calculeze conținutul procentual de K_2CO_3, Na_2CO_3 și SiO_2 într-o substanță formată numai din acești trei componenți, după următoarele date. Din 0,1250 g din această substanță, după tratare cu acid clorhidric și evaporarea filtratului de SiO_2 s-au obținut 0,1282 g amestec de KCl și NaCl; în acest amestec, Cl^- s-a determinat prin titrare cu $AgNO_3$ 0,1003 n, din care s-au consumat 19,70 ml.

Concentrația ionilor la titrare[1])

463. Să se calculeze indicele concentrației ionilor de clor (pCl) pentru punctul de echivalență la titrarea unei soluții de NaCl cu o soluție de $AgNO_3$.

464. Să se calculeze pCl și pAg a unei soluții de NaCl 0,1 n, titrată în proporție de 95% cu o soluție de $AgNO_3$ 0,1 n.

465. Să se calculeze saltul la titrarea unei soluții de NaCl 0,1 n cu $AgNO_3$ 0,1 n, între titrarea incompletă și un exces al ultimei soluții în proporție de 0,1%.

---

[1]) Constantele PS necesare în probleme vezi pag. la Aneze sau Lurie, tab. 8.

466. Să se calculeze saltul la titrarea unei soluții de K_2CrO_4 0,1 n, cu $AgNO_3$ 0,1 n, între titrarea incompletă și un exces al ultimei soluții în proporție de 0,1%.

467. La titrarea a 25 ml NaCl 0,1 n cu $AgNO_3$ 0,1 n, s-a folosit ca indicator o soluție de K_2CrO_4 de 5%. Cîți mililitri din această soluție trebuie să se adauge la soluția de titrat, pentru ca în aceasta să se obțină o concentrație de CrO_4^{2-} la care precipitatul de Ag_2CrO_4 începe să se formeze imediat după punctul de echivalență al titrării?

468. La 20 ml NaCl 0,1 n, s-au adăugat 25 ml $AgNO_3$ 0,1 n, apoi excesul s-a titrat cu NH_4CNS 0,1 n, în prezența Fe^{3+} ca indicator. Această titrare s-a făcut greșit pînă la o colorație care persistă nu numai după o amestecare slabă dar chiar după agitarea energică a soluției. Să se calculeze eroarea la determinarea NaCl. La concentrația obișnuită a Fe^{3+}, sensibilitatea indicatorului corespunde la 0,02 ml soluție de NH_4CNS 0,1 n.

469 Să se calculeze erorile, la titrarea unei soluții de KBr 0,1 n în prezența unei soluții de KCl 0,1 n la pBr egal cu a) 3,7 și b) 3,9.

470. Să se calculeze erorile la titrarea simultană a unor soluții de KBr 0,1 n și KCl 0,1 n la pCl egal cu a) 5,4; b) 5,2.

IV. ELECTROANALIZA

Problemele din acest capitol se rezolvă pe baza legii lui Faraday şi a cîtorva mărimi folosite în măsurătorile electrochimice: coulombul, echivalent electrochimic, randamentul de curent, consumul de energie densitatea de curent.

Pentru rezolvarea problemelor 499—512 este necesar să fie cunoscute noţiunile despre potenţialul de electrod şi variaţia lui în funcţie de variaţia concentraţiei ionilor de substanţă, care se separă la electroliză cît şi despre tensiunea de polarizare; toate aceste mărimi determină în esenţă tensiunea care trebuie menţinută la electrozi în procesul de electroliză. Acestea trebuie revăzute după manual. Mai jos se dau pe scurt numai principiile fundamentale.

După legea lui Faraday, *cantitatea de substanţă* care se depune la electroliză este proporţională cu *intensitatea curentului*, *timpul* (durata electrolizei) *şi echivalentul chimic* al acestei substanţe.

Pentru ca la electroliză să se depună un echivalent-gram de substanţă, este necesar 1 Faraday sau 96500 coulombi de electricitate. Coulombul (C) este cantitatea de electricitate care trece printr-un conductor timp de o secundă, la o intensitate a curentului de un amper. Prin urmare, pentru a depune 1 echivalent-gram de substanţă, este nevoie de 96 500 amperi-secunde (As) sau cu alte cuvinte, produsul dintre intensitatea curentului în amperi şi timpul în secunde trebuie să fie egal cu 96500; dacă se exprimă timpul în ore, cantitatea de electricitate va fi egală cu $\frac{96\,500 \text{ As}}{3\,600 \text{ s/h}} = 26{,}8$ amperi-ore (Ah). In felul acesta, 1 Faraday este egal cu 96 500 As sau 26,8 Ah.

Cantitatea de substanţă depusă de un coulomb se numeşte *echivalent electrochimic* şi este egală cu un echivalent-gram din substanţă dată, împărţit la 96500.

Din cauza proceselor secundare, cantitatea de substanţă care se depune la electroliză este de obicei mai mică decît cea calculată teoretic după legea lui Faraday.

Coeficientul de acţiune utilă a curentului, la electroliză, aşa-numitul *randament de curent* este determinat de raportul dintre cantitatea de substanţă depusă şi cantitatea de substanţă care ar

trebui să se depună teoretic după legea lui Faraday. Acest raport, înmulțit cu 100, dă randamentul de curent în procente.

Pe baza celor spuse, relația dintre cantitatea de substanță depusă prin electroliză, intensitatea de curent și durata electrolizei se poate determina prin ecuația:

$$m = i \cdot t \cdot E_e \cdot \eta \quad \text{sau} \quad m = \frac{i \cdot t \cdot E \cdot \eta}{96\,500} \qquad (1)$$

unde m este cantitatea de substanță, în grame;
i — intensitatea curentului, în amperi;
t — timpul, (în secunde)
E_e — echivalentul electrochimic în grame;
E — echivalentui chimic, în grame;
η — randamentul de curent.

Consumul de energie la electroliză, se determină prin produsul dintre cantitatea de electricitate și tensiunea aplicată la electrozi și se exprimă în wattore (Wh) sau kilowatt-ore (kWh).

Intensitatea curentului care revine pe unitatea de suprafață activă a electrodului se numește *densitate de curent* și se exprimă în amperi pe dm² sau cm² (A/dm², A/cm²).

La electroanaliză, pe electrozi se depun produsele solide sau se degajă substanțele gazoase rezultate, care formează un element galvanic. Forța electromotoare (f. e. m.) a elementului care se obține este egală cu diferența *potențialelor de electrod* ale electrozilor care formează elementul și este de sens contrar tensiunii aplicate. Această forță electromotoare determină tensiunea minimă care trebuie aplicată la electrozi pentru ca electroliza să poată începe.

Se numește potențial de electrod diferența de potențial care ia naștere între metalul electrodului (sau produsul depus pe electrod) și soluția, prin cufundarea electrodului în aceasta. Tensiunea care ia naștere între un electrod și o soluție în care activitatea [1]) ionilor de același fel cu substanța electrodului, este egală cu unitatea se numește *potențial normal de electrod.*

Măsurarea exactă a potențialului de electrod nu se poate face direct și de aceea ea se efectuează în raport cu electrodul de hidrogen normal, al cărui potențial a fost luat convențional egal cu zero. Ca potențial normal al electrodului de hidrogen se ia tensiunea care ia naștere pe un electrod de platină-platinată saturată cu hidrogen gazos la presiunea atmosferică și cufundat într-o soluție de acid sulfuric 2 n.

Valorile potențialelor normale de electrod se găsesc în tabela (vezi la Anexe) [2]).

---

[1]) Activitatea ionilor se determină prin produsul dintre concentrația ionilor și coeficientul de activitate (vezi pag. 79 și la Anexe.

[2]) Vezi și: a) „Manualul chimistului" vol. III, pag. 551, Goshimizdat 1952; b) I. I. Lurie, Tabele de calcul pentru chimiști Goshimizdat, 1947 pag. 194.

Potenţialul de electrod depinde de materialul electrodului şi variază o dată cu variaţia concentraţiei ionilor în soluţie. Valoarea lui poate fi calculată după formula lui Nernst:

$$E_C = E_0 + \frac{0{,}058}{n} \log C \qquad (2)$$

(la temperatura de 20°C) unde:

E_0 — potenţialul normal de electrod;

E_C — potenţialul de electrod la concentraţia C (exprimat în volţi);

n — numărul de electroni care participă la reacţie.

In curzul electrolizei, concentraţia ionilor în soluţie scade ceea ce provoacă variaţia potenţialului de electrod. Pentru extragerea completă din soluţie a substanţei de determinat cînd concentraţia acesteia scade, este necesar să se aplice la electrozi o tensiune exterioară mai mare. Creşterea tensiunii poate atrage după sine descărcarea ionilor cu un potenţial mai negativ, mai ales în soluţiile apoase, ionii de hidrogen pot începe să se descarce mai înainte ca metalul să se depună. Ecuaţia (2) dă posibilitatea să se calculeze concentraţia ionilor de metal rămaşi în soluţie, cînd începe să se degaje hidrogenul şi să se răspundă la întrebarea dacă metalul de analizat poate fi depus cantitativ.

Inafara apariţiei potenţialelor de electrod, la electroliză poate avea loc pe electrozi fenomenul de supratensiune.

Se numeşte *supratensiune* tensiunea suplimentară în raport cu tensiunea calculată teoretic, care este necesară pentru o electroliză continuă. Valoarea supratensiunii se determină experimental; ea depinde în special de produsele de electroliză, de materialul şi starea fizică a electrozilor şi de densitatea de curent. Supratensiunea atinge o mărime apreciabilă pentru produsele gazoase şi este foarte redusă la metale.

Potenţialele de electrod însumate cu supratensiunea formează *tensiunea de polarizare*. La electroliză este necesar să se aplice o tensiune pentru a învinge f. e. m. de polarizare, rezistenţa ohmică a soluţiei şi a circuitului exterior.

Valoarea tensiunii aplicate (E_{ap}) se determină după ecuaţia:

$$E_{ap} = (P_a - P_c) + i \cdot r = P + i \cdot r, \qquad (3)$$

unde P_a şi P_c — polarizarea anodică, respectiv catodică;

P — f. e. m. de polarizare;

i — intensitatea curentului;

r — rezistenţa soluţiei.

PROBLEME

471. Să se calculeze echivalenţii electrochimici ai elementelor în electroliţii respectivi; a) Ag în $AgNO_3$; b) Cu în $CuSO_4$; c) Hg în $HgCl_2$; d) Hg în $Hg_2(NO_3)_2$, e) Au în $AuCl_3$.

472. Prin trecerea a 1 Ah într-o soluţie de azotat de argint s-au depus 4,025 g argint metalic. Cîte grame de argint se depun dacă se trece un curent de a) 0,5 A în 2 ore; b) 0,25 A în 4 ore; c) 2 A în 30 minute.

473. Ce cantitate de electricitate a) în amperi-ore şi b) în amperi-secunde este necesară teoretic pentru depunerea a 1 g argint metalic dintr-o soluţie de $K[Ag(CN)_2]$?

474. La trecerea unui curent prin trei electrolizoare legate în serie, care conţin respectiv soluţii de KOH 1 m, H_2SO_4 1 m şi H_3PO_4 1 m în al treilea electrolizor s-au degajat la anod 2,2 l oxigen. Ce volum de hidrogen se degajă la catod în fiecare electrolizor?

475. La trecerea curentului prin electrolizoare legate în serie, conţinînd soluţii de $AgNO_3$, $CuSO_4$ şi $FeCl_3$, în primul electrolizor s-au depus la catod 1,118 g argint metalic. Cîte grame de cupru se depun în al doilea electrolizor şi cîte grame fier în al treilea?

476. Cîte grame de KOH se formează în spaţiul catodic la electroliza KCl dacă la anod s-au degajat 11,94 litri clor (volumul gazului uscat a fost măsurat la 15°C şi 752 mm)?

477. De cîte ori este mai mică cantitatea de electricitate necesară teoretic pentru a depune 1 g cupru, din sulfatul de cupru, faţă de cantitatea de electricitate necesară teoretic pentru a depune 1 g aluminiu?

478. Să presupunem că la electroliza unor soluţii de $CuSO_4$ şi $AgNO_3$, randamentul de curent reprezintă 100%. Să se determine: a) dacă este aceeaşi sau este diferită cantitatea de electricitate care se consumă la depunerea 1 val/Cu şi 1 val argint, b) dacă este acelaşi sau diferit consumul de energie la depunerea a 1 val din fiecare din aceste metale.

479. La trecerea unui curent, succesiv, prin electrolizoare conţinînd cianură de argint şi cianură de aur, în primul electrolizor s-au depus pe catod 0,1079 g Ag, iar în al doilea —0,0657 g Au. Să se calculeze: a) echivalentul aurului, b) valenţa lui în compusul supus electrolizei.

480. Pentru verificarea exactităţii indicaţiilor unui ampermetru, s-a conectat în serie, un coulombmetru de argint [1]) în care s-a depus în decurs de o oră 0,4830 g argint metalic; ampermetrul a arătat 0,09 A. Să se calculeze eroarea relativă a indicaţiilor ampermetrului în procente.

---

[1]) Coulombmetrul este un aparat cu ajutorul căruia se măsoară cantitatea de electricitate după cantitatea de substanţă depusă.

481. Cîți ioni elementari de cupru se depun pe catod la trecerea unui curent cu o intensitate de 0,1 A printr-o soluție de sulfat de cupru în decurs de 2 ore și 41 minute, dacă se consideră că randamentul de curent este 100%?

482. Cîte grame de cobalt se depun pe catod, dacă printr-o soluție a unei sări cobaltoase se trec 1 000 C?

483. Cîte grame de cupru se depun pe catod la electroliza unei soluții de sulfat de cupru, dacă se folosește un curent cu o intensitate de 0,2 A în decurs de 1 oră și 15 min, la un randament de curent de 90%?

484. Cîte grame de PbO_2 se depun la anod, la electroliza unei sări de plumb, în soluție de acid azotic, cu un curent de 0,15 A în decurs de 40 minute?

485. La electroliza unei soluții de clorură cu anod de argint, pe acesta se formează AgCl. Cîte grame de AgCl se obțin dacă electroliza se efectuează cu un curent de 0,1 A în decurs de 2 ore?

486. Cîte grame de clorat de potasiu se obțin la electroliza unei soluții de KCl cu un curent de 10 A în decurs de 6 ore și 30 minute, la un randament de curent de 60%?

487. Electroliza apei se efectuează cu un curent de intensitate 0,6 A, în decurs de 4 ore și 30 minute. Să se calculeze ce volum de gaze uscate în condiții normale și anume: a) hidrogen, b) oxigen și c) amestec tonant, se degajă. Să se calculeze: d) ce volum de apă se va descompune, dacă randamentul de curent este 0,89?

488. Cîte grame de H_2SO_4 se formează în soluție la electroliza $CuSO_4$ în decurs de 2 ore și 30 minute, cu un curent de 0,6 A?

489. La electroliza a 200 ml soluție de sulfat de cupru, pe catod s-a depus tot cuprul în cantitate de 1,2714 g, după care electroliza a mai continuat încă 0,5 ore. Să se calculeze normalitatea acidului sulfuric în soluție după încetarea electrolizei, dacă la început nu exista acid în soluție.

490. Cît timp se va efectua electroliza unei soluții de NaCl cu un curent de 2 A, pentru ca la anod să se degaje 11,2 l clor (în condiții normale), dacă randamentul de curent este 100%?

491. Cît timp se va efectua electroliza pentru depunerea completă a nichelului din 50 ml soluție de $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ de 2% (densitatea soluției 1,01), cu un curent de 0,3 A și la un randament de curent de 90%?

492. Cît timp se va efectua electroliza a 20 ml $CdSO_4$ 0,2 n cu un curent de 0,1 A pentru depunerea completă a cadmiului, dacă randamentul de curent este de 93%?

493. Ce intensitate va avea un curent care trece prin hidroxid de sodiu topit, în decurs de 4 ore, pentru ca să se obţină 25 g sodiu metalic randamentul de curent fiind de 40%?

494. Ce intensitate trebuie să aibă un curent care trece printr-o soluţie de $Bi(NO_3)_3$ 0,1 n, pentru ca în 30 minute să se depună complet metalul din 30 ml soluţie, dacă randamentul de curent este de 100%?

495. Electrozi avînd forma unor plăci s-au aşezat în paralel într-un electrolit; dimensiunile anodului sînt 5 cm×8 cm, iar ale catodului 10 cm×20 cm. Să se calculeze: a) densitatea anodică (D_a) şi b) catodică (D_c) de curent, admiţînd că întregul curent cu o intensitate de 2 A trece între suprafeţele electrozilor îndreptate una spre alta.

496. Să se calculeze densitatea catodică de curent pe o sită înfăşurată în formă de cilindru, cu înălţimea de 5 cm şi diametrul de 3 cm, la electroliza cu un curent de 0,3 A.

497. La electroliza soluţiei unei sări de nichel în decurs de 5 ore, catodul cu o suprafaţă de 10 cm^2 s-a acoperit cu un strat de nichel cu o grosime de 0,025 mm. Care au fost: a) intensitatea, şi b) densitatea catodică a curentului, dacă randamentul de curent a fost de 81% (densitatea nichelului este 8,9)?

498. La electroliza unei soluţii de $NiSO_4$ în decurs de 1 oră cu un curent de 268 mA, o dată cu nichelul s-a degajat un volum de hidrogen de 11,2 ml (în condiţii normale). Să se calculeze randamentul de curent pentru nichel.

499. Ce rezistenţă trebuie conectată în serie cu un electrolizor la electroliza sulfatului de cupru cu un curent de 0,2 A, dacă pentru învingerea tensiunii de polarizare şi a rezistenţei soluţiei sînt necesari 1,9 V, iar acumulatorul debitează o tensiune de 4,2 V?

500. Pentru depunerea electrolitică a nichelului dintr-o soluţie amoniacală a trebuit să se aplice la electrozi o soluţie de 4 V; la bornele tabloului, tensiunea este egală cu 110 V. Ce rezistenţă trebuie să se conecteze în serie cu electrolizorul pentru a se obţine un curent de 0,5 A?

501. La determinarea electrolitică a cuprului într-o soluţie de $CuSO_4$ s-a conectat în serie cu electrolizorul un bec de 40 de waţi, la o tensiune de 110 V; tensiunea la bornele tabloului este egală cu 110 V. Care va fi intensitatea curentului în soluţie, dacă căderea de tensiune la electrozi este egală cu 2 V?

502. Să se calculeze potenţialul de electrod al unui electrod de cupru, cufundat într-o soluţie cu concentraţia Cu^{2+} de 0,1 ion-g/l[1]).

---

[1]) In această problemă ca şi în cele următoare, coeficientul de activitate este considerat egal cu unitatea.

503. Să se calculeze potențialul de electrod al hidrogenului: a) într-o soluție neutră, b) într-o soluție cu concentrația HO^- egală cu 1.

504. a) La ce concentrație a Cu^{2+} într-o soluție de $CuSO_4$, potențialul de electrod al cuprului va fi egal cu zero? b) Poate deveni negativ potențialul de electrod?

505. La determinarea electrolitică a nichelului, pH-ul soluției a devenit egal cu 2 și a început degajarea hidrogenului. Să se calculeze: a) concentrația ionilor de nichel rămas în soluție și b) grame de nichel rămas în 100 ml soluție.

Supratensiunea hidrogenului pe nichel este egală cu 0,21 V.

506. La electroliza unei sări de argint într-o soluție cu concentrația H^+ egală cu 1 ion-g/l, concentrația Ag^+ a scăzut pînă la $1 \cdot 10^{-16}$ ion-g/l. Se va produce oare în aceste condiții degajarea hidrogenului, dacă supratensiunea hidrogenului pe argint este egală cu 0,25 V?

507. Ce tensiune trebuie aplicată le electrozi, la electroliza $CdSO_4$ cu un curent de 0,25 A, dacă tensiunea de polarizare este egală cu 2,1 V, iar rezistența ohmică a soluției cu 5 Ω?

508. Să se calculeze rezistența unei soluții de sulfat de cupru dacă la electroliza unui curent de 0,1 A, tensiunea la borne este egală cu 1,9 V, iar tensiunea de polarizare este egală cu 1,5 V?

509. Ce intensitate are curentul care trece printr-o soluție de $ZnSO_4$, dacă la electrozi s-a aplicat o tensiune de 3,8 V, tensiunea de polarizare este egală cu 2,2 V, iar rezistența ohmică a electrolitului cu 6 Ω?

510. Cît cupru se degajă la electroliza unei soluții de $CuSO_4$ în decurs de 1 oră, dacă sursa de curent dă o tensiune de 2,1 V, tensiunea de polarizare este egală cu 1,5 V, rezistența ohmică a electrolitului este 4,5 Ω, iar randamentul de curent reprezintă 85%?

511. Cît timp va fi necesar pentru depunerea cuprului la electroliza a 50 ml $CuSO_4$ 0,2 n, dacă la electrozi se aplică o tensiune de 2,2 V, tensiunea de polarizare este egală cu 1,5 V, rezistența ohmică a electrolitului este 5 Ω, iar randamentul de curent reprezintă 95%?

512. Ce tensiune trebuie să se aplice, pentru obținerea hidrogenului prin electroliza (cu electrozi de nichel) unei soluții alcaline cu concentrația OH^- egală cu 1 ion-g/l, dacă potențialele de electrod sînt egale cu $E_{H_2} = -0,81$ V și respectiv $E_{O_2} = 0,42$ V supratensiunea pentru hidrogen este $-0,25$ V, iar pentru oxigen $+0,35$ V și căderea de tensiune în electrolit este egală cu 0,15 V?

V. COLORIMETRIA

In analiza colorimetrică se compară intensitatea culorii soluţiei analizate cu aceea a unei soluţii etalon. Dacă intensităţile culorilor celor două soluţii, la aceeaşi grosime a straturilor coincid, concentraţiile soluţiilor sînt identice. Dacă intensităţile culorilor coincid însă la o grosime diferită a straturilor, atunci, conform legii lui Beer, trebuie să existe egalitatea:

$$C_{an} \cdot h_{an} = C_{et} \cdot h_{et},$$

unde C_{an} şi C_{et} este concentraţiile soluţiilor colorimetrate — analizată şi etalon;
h_{an} şi h_{et} — înălţimile straturilor soluţiei analizate şi soluţiei etalon.

Această formulă serveşte la calcularea cantităţii de substanţă analizată.

In analiza fotocolorimetrică concentraţiile soluţiilor de analizat şi etalon sînt exprimate prin ecuaţia:

$$C_{an} \cdot \alpha_{et} = C_{et} \cdot \alpha_{an}$$

unde α_{et} şi α_{an} — densităţile optice ale soluţiilor, care se măsoară după intensitatea curentului produs de un fotoelement, iluminat de lumina, care a străbătut soluţia colorată:

$$\alpha = \lg n_0 - \lg n,$$

unde n_0 şi n — indicaţiile galvanometrului legat de fotoelement (n_0 — cînd lumina trece prin apă sau prin soluţia la proba oarbă, n — cînd lumina trece prin soluţia colorată).

PROBLEME

513. Determinarea NH_4^+ în apă s-a făcut cu reactivul Nessler într-un colorimetru cu imersiune; intensitatea culorii a fost egalată

la înălțimea de 40 diviziuni a stratului de apă analizată și de 36 diviziuni a soluției etalon. Să se calculeze conținutul de NH_2^+ în apă în mg/l, dacă soluția etalon conține 3 mg/l NH_4Cl.

514. O soluție de $CuSO_4$ obținută din 2 g zgură tratată corespunzător a fost trecută într-un balon de 100 ml, s-a adăugat o soluție de amoniac și s-a adus cu apă la semn. Seria de etaloane s-a preparat din cinci soluții conținînd: 10, 20, 30, 40 și 50 mg/l Cu. La aceeași grosime a stratului, intensitatea culorii soluției de analizat a coincis cu culoarea celei de a treia soluții etalon. Să se calculeze conținutul procentual de cupru în zgură.

515. Pentru determinarea TiO_2 într-o rocă, din 5 g substanță s-a obținut, prin tratare corespunzătoare, 100 ml soluție; din această soluție s-au luat 25 ml, s-a adăugat acid sulfuric, apă oxigenată și s-a diluat cu apă pînă la 100 ml. Ca etalon s-a luat o soluție conținînd 1,2 mg Ti la 250 ml. Intensitatea egală a culorii a fost atinsă la o înălțime a coloanei soluției etalon de 48 diviziuni și a soluției analizate de 50 diviziuni. Să se calculeze conținutul procentual de TiO_2 în rocă.

516. O soluție obținută, după tratarea corespunzătoare a 1 g din substanța analizată în compoziția căreia intră Mn^{2+}, a fost trecută într-un balon de 100 ml și adusă cu apă la semn; din această soluție s-au luat 10 ml și după oxidarea Mn^{2+} conținut în acest volum cu KJO_4 s-a diluat soluția pînă la 500 ml. Ca soluție etalon s-a luat 1 ml $KMnO_4$ 0,01 n și s-a diluat pînă la 100 ml. La colorimetrare s-au egalat intensitățile culorilor cînd înălțimea coloanei de soluție analizată a fost de 55 diviziuni, iar a soluției etalon de 52 diviziuni. Să se calculeze conținutul procentual de mangan în substanța analizată.

517. Pentru determinarea conținutului de Co dintr-un minereu, s-au cîntărit și s-a tratat corespunzător 2 g substanță; soluția diluată s-a trecut într-un balon de 100 ml și s-a adus cu apă la semn. 10 ml din această soluție, s-au trecut într-un cilindru și adăugînd o soluție de NH_4CNS, apă și acetonă, s-a adus pînă la un volum de 30 ml; în al doilea cilindru, s-a turnat soluția de NH_4CNS, apa și acetona pînă la un volum de 29 ml. Pentru a egala intensitățile culorilor, în al doilea cilindru a trebuit să se adauge din microbiuretă 0,6 ml soluție etalon, conținînd 0,06 mg Co la 1 ml. Să se calculeze conținutul procentual de Co în minereu.

518. După tratarea corespunzătoare a 1 g sticlă, s-a obținut o soluție care s-a trecut într-un balon de 100 ml și s-a adus cu apă la semn. 10 ml din această soluție s-au trecut într-un cilindru colorimetric cu robinet și s-a adăugat soluție de acid clorhidric, soluție de NH_4CNS și apă pînă la 50 ml; în al doilea

cilindru s-a turnat 5 ml $FeCl_3$ 0,01 n, diluat în prealabil de 10 ori și după adăugarea acidului clorhidric și NH_4CNS, volumul s-a adus cu apă pînă la 50 ml. La observarea în poziție verticală, s-a obținut o culoare de intensitate egală, atunci cînd din cilindrul al doilea s-a scurs lichid pînă la 42 ml. Să se calculeze conținutul procentual de Fe_2O_3 în sticlă.

519. Din 5 g plumb s-a separat Cu și Bi prin metoda electrolizei interne. Metalele separate s-au dizolvat și Bi a fost precipitat sub formă de sare bazică. Apoi sarea bazică a fost dizolvată și după tratare corespunzătoare, Bi s-a determinat sub formă de iodură în eprubete colorimetrice. In volume egale de soluție analizată și soluție etalon s-a obținut o intensitate egală a culorii la un conținut de 0,12 mg Bi în soluția etalon. Să se calculeze conținutul procentual de Ni în plumb.

520. Din 5 g plumb s-a separat stibiul metalic, După dizolvarea lui și tratarea corespunzătoare a soluției obținute, aceasta s-a introdus în cilindrul colorimetric, s-au adăugat soluțiile reactivilor corespunzători (guma arabică, KJ, piridină, H_2SO_3 și H_2SO_4) și s-a diluat cu apă pînă la 50 ml. In celălalt cilindru s-au introdus aceiași reactivi și adăugînd 1 ml soluție etalon de stibiu conținînd 0,1 mg Sb la 1 ml, s-a adus cu apă pînă la 50 ml; în acest fel s-a atins în ambii cilindri o intensitate egală a culorii. Să se calculeze conținutul procentual de Sb în plumb.

521. Pentru determinarea conținutului de NO_2^- în apă cu ajutorul reactivului Griess, 100 ml din proba de analizat s-a diluat cu apă pînă la 1 l, iar 1 ml soluție etalon, conținînd 1,5 g $NaNO_2$ la 1 l s-a diluat cu apă pînă la 1 000 ml. Intensitatea culorii a fost egalată, atunci cînd înălțimea coloanei de soluție analizată a fost egală cu 40 diviziuni, iar a soluției etalon cu 44 diviziuni. Să se calculeze conținutul de NO_2^- în apă, în mg/l.

522. Pentru a determina conținutul de Mo în oțel, s-au dizolvat 2 g substanță și după tratarea corespunzătoare s-a adus volumul soluției la 500 ml. Din această soluție 25 ml s-au trecut într-un cilindru pentru colorimetrare, s-au adăugat soluții de H_2SO_4, KCNS, $SnCl_2$ și s-a adus volumul la 50 ml; în al doilea cilindru, în care s-au introdus aceeași reactivi, volumul soluției s-a adus la 45 ml și s-a adăugat 1,5 ml soluție etalon, conținînd 0,1 mg Mo la 1 ml; în acest fel s-a obținut o intensitate egală a culorii în ambii cilindri, la observație în poziție orizontală. Să se calculeze conținutul procentual de Mo în oțel.

523. Pentru a determina conținutul de vanadiu (V) în oțel, din 1 g substanță s-a preparat o soluție. O a doua soluție s-a preparat din 1 g oțel-carbon, care nu conține vanadiu. După tratarea

corespunzătoare a soluţiilor ele au fost introduse în cilindri şi la fiecare s-au adăugat cantităţi egale de acid fosforic şi apă oxigenată; după ce s-a introdus în cilindrul cu soluţia de oţel-carbon 1,45 ml soluţie etalon, conţinînd 0,2 mg V_2O_5, la 1 ml, în ambii cilindri s-a adăugat apă pînă la volum egal; în acest fel s-a obţinut o culoare de intensitate egală. Să se calculeze conţinutul procentual de vanadiu în oţel.

524. Pentru determinarea conţinutului de Ta într-o mostră de pentoxid de niobiu, s-au cintărit 0,0500 g şi s-au topit cu $KHSO_4$; topitura s-a tratat cu oxalat de amoniu, s-a adăugat pirogalol şi acid sulfuric şi s-a adus volumul soluţiei la 500 ml; soluţia etalon conţine 0,02 mg Ta la 1 ml. La colorimetrare în colorimetrul cu imersiune, s-au egalat intensităţile culorilor la o înălţime a coloanei de 50 diviziuni pentru soluţia analizată şi de 54 diviziuni soluţie etalon. Să se calculeze conţinutul procentual de Ta în pentoxidul de niobiu.

525. Pentru determinarea conţinutului de Cr în oţel, s-a cîntărit şi dizolvat 1 g şi după oxidarea Cr^{3+}, soluţia s-a trecut într-un balon cotat de 500 ml, aducînd cu apă la semn; 50 ml din această soluţie s-au introdus în cilindru, unde s-a adăugat acid sulfuric şi difenilcarbazidă; într-un alt cilindru s-au introdus 50 ml apă, acid sulfuric, difenilcarbazidă şi 4,5 ml soluţie de $K_2Cr_2O_7$, conţinînd 0,02 mg Cr la 1 ml. Egalarea intensităţii culorilor s-a atins la observare în poziţie orizontală, cînd după diluare cu apă, volumul soluţiei din primul cilindru a fost adus la 72 ml, iar în al doilea la 76,5 ml. Să se calculeze conţinutul procentual de Cr în oţel.

526. Dintr-o probă de 5 g amestec pentru topirea sticlei s-a obţinut, după tratarea corespunzătoare, o soluţie care a fost trecută într-un balon de 100 ml, unde s-a adăugat acid clorhidric şi s-a adus cu apă la semn. Ca etalon s-a dizolvat 0,2 g $NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ în 250 ml apă acidulată cu acid clorhidric şi s-a diluat soluţia de 5 ori. Într-un cilindru s-a introdus 10 ml din soluţia analizată şi 6 ml soluţie de KCNS, iar în celălalt — 5 ml din soluţia de analizat, 10 ml soluţie etalon şi 9 ml soluţie de KCNS. Egalarea intensităţii culorilor s-a obţinut la o înălţime de 40 diviziuni în primul cilindru şi 44 diviziuni în al doilea. Să se calculeze conţinutul procentual de Fe_2O_3 în amestec.

527[1]**.** Să se calculeze conţinutul procentual de mangan dintr-o substanţă, după următoarele date ale analizei.

Din 1,025 g substanţă s-a obţinut 200 ml soluţie. Apoi manganul a fost oxidat pînă la $KMnO_4$ în 5 ml din această soluţie care s-a diluat pînă la 10 ml.

---

[1]) Problemele de fotocolorimetrie şi explicaţiile respective au fost alcătuite de A. P. Musakin.

Indicațiile galvanometrului fotocolorimetrului pentru această soluție au fost de 60 diviziuni, iar pentru două soluții etalon de $KMnO_4$ 2/10 000 n și 1/10 000 n au fost egale cu 45 respectiv 65 diviziuni. Indicația zero a galvanometrului era de 100 diviziuni.

523. Pentru determinarea fosforului dintr-un oțel, s-a preparat în prealabil o serie de soluții etalon. Pentru aceasta, 10 ml dintr-o soluție Na_2HPO_4 0,01 m s-au diluat pînă la 200 ml, apoi la diferite cantități din această soluție (V ml) s-a adăugat molibdat de amoniu și sulfit de sodiu iar soluțiile colorate obținute s-au diluat pînă la 100 ml.

Intensitatea colorațiilor soluțiilor obținute, s-au măsurat la fotocolorimetru, obținîndu-se următoarele date:

V ml	0	1	1,5	2	3	5	7,5	10
n diviziuni	100	76	66	58	44	25	14	8

unde *n* sînt indicațiile galvanometrului.

La analiza oțelului, o soluție de 1,050 grame s-a diluat pînă la 200 ml, apoi la 10 ml din această soluție s-a adăugat molibdat de amoniu și sulfit de sodiu și, în sfîrșit, după diluare pînă la 250 ml, s-a măsurat intensitatea culorii la fotocolorimetru. Indicațiile galvanometrului au fost egale cu 50 diviziuni.

a) Să se construiască curba de etalonare a variației densității optice a soluției în funcție de concentrația ei (mg P/ml).

b) Să se calculeze conținutul procentual de fosfor în oțelul analizat.

VI. ANALIZA GAZELOR

Rezolvarea problemelor de analiza gazelor se bazează pe aplicarea legilor de stare şi comportare a gazelor şi amestecurilor lor în diferite condiţii. Aceste legi sînt expuse amănunţit în manuale. La diferitele metode de analiză a gazelor corespund şi moduri diferite de rezolvare a problemelor, în funcţie de particularităţile metodelor.

De exemplu, la analiza gazelor prin absorbţie, cantitatea de component gazos în amestec se calculează după scăderea de volum care se produce în urma absorbţiei gazului de către absorbantul dat.

La analiza unui amestec de gaze prin metoda arderii, compoziţia amestecului se calculează după micşorarea volumului care se produce în urma arderii gazului dat, adică pe baza ecuaţiei reacţiei sale de ardere (după legea lui Gay-Lussac).

Cînd compoziţia unui amestec de gaze se determină prin metodele de adsorbţie şi ardere, nu se ţine seama de temperatura şi presiunea atmosferei şi nici de tensiunea de vapori a lichidului de captare.

La metodele gaz-volumetrice de analiză, compoziţia substanţei solide sau lichide se calculează după volumul unuia sau altuia din gazele puse în libertate din proba cîntărită a acestei substanţe. In acest caz, la raportarea volumului măsurat de gaz la cantitatea de substanţă solidă sau lichidă, este necesar să se ţină seama de temperatura şi presiunea atmosferei (cît şi de tensiunea de vapori a lichidului de captare).

PROBLEME

529. Volumul unei mase de gaz la presiunea de 742 mm este egal cu 200,0 ml. Să se determine volumul aceleiaşi mase de gaz la 760 mm şi temperatură constantă.

530. La presiunea de 720 mm un gaz ocupă un volum de 4,0 l. Ce presiune va fi necesară pentru ca, la temperatură constantă, acest volum să scadă pînă la 3,0 l?

VI. ANALIZA GAZELOR

Rezolvarea problemelor de analiza gazelor se bazează pe aplicarea legilor de stare şi comportare a gazelor şi amestecurilor lor în diferite condiţii. Aceste legi sînt expuse amănunţit în manuale. La diferitele metode de analiză a gazelor corespund şi moduri diferite de rezolvare a problemelor, în funcţie de particularităţile metodelor.

De exemplu, la analiza gazelor prin absorbţie, cantitatea de component gazos în amestec se calculează după scăderea de volum care se produce în urma absorbţiei gazului de către absorbantul dat.

La analiza unui amestec de gaze prin metoda arderii, compoziţia amestecului se calculează după micşorarea volumului care se produce în urma arderii gazului dat, adică pe baza ecuaţiei reacţiei sale de ardere (după legea lui Gay-Lussac).

Cînd compoziţia unui amestec de gaze se determină prin metodele de adsorbţie şi ardere, nu se ţine seama de temperatura şi presiunea atmosferei şi nici de tensiunea de vapori a lichidului de captare.

La metodele gaz-volumetrice de analiză, compoziţia substanţei solide sau lichide se calculează după volumul unuia sau altuia din gazele puse în libertate din proba cîntărită a acestei substanţe. În acest caz, la raportarea volumului măsurat de gaz la cantitatea de substanţă solidă sau lichidă, este necesar să se ţină seama de temperatura şi presiunea atmosferei (cît şi de tensiunea de vapori a lichidului de captare).

PROBLEME

529. Volumul unei mase de gaz la presiunea de 742 mm este egal cu 200,0 ml. Să se determine volumul aceleiaşi mase de gaz la 760 mm şi temperatură constantă.

530. La presiunea de 720 mm un gaz ocupă un volum de 4,0 l. Ce presiune va fi necesară pentru ca, la temperatură constantă, acest volum să scadă pînă la 3,0 l?

531. La 37,0°C, volumul unei mase de gaz este egal cu 620 ml Ce volum va ocupa aceeaşi masă de gaz la 57,0°C, dacă presiunea rămîne constantă?

532. La 27,0°C, presiunea gazului dintr-un balon este egală cu 35,0 atm. La ce temperatură va deveni egală cu 40,0 atm?

533. Presiunea gazului dintr-un vas închis este egală la 30,0°C cu 790 mm. La ce temperatură trebuie răcit gazul pentru ca presiunea să devină normală?

534. Un gaz ocupă la 27,0°C şi 740 mm un volum egal cu 172,0 ml. Ce volum va ocupa aceeaşi masă de gaz în condiţii normale (0°C şi 760 mm)?

535. Volumul unui gaz cules deasupra apei la 20,0°C şi presiunea de 758,4 mm este egal cu 200,0 ml. Ce volum va ocupa aceeaşi masă de gaz uscat în condiţii egale, dacă tensiunea de vapori a apei la 20,0°C este egală cu 17,4 mm?

536. 3,0 l azot, măsuraţi la presiunea de 720 mm, şi 6,0 l oxid de carbon măsuraţi la 810 mm s-au amestecat şi volumul amestecului s-a adus la 9,0 litri. Care este: a) presiunea parţială a fiecăruia din gaze în amestec şi b) presiunea totală a amestecului gazos?

537. Intr-un amestec de gaze format numai din CO şi N_2, presiunea parţială a oxidului de carbon este egală cu 340 mm, iar presiunea parţială a azotului cu 560 mm. Să se determine conţinutul procentual al fiecărui gaz în amestec.

538. 0,5436 g azotat de sodiu, au fost descompuse într-un nitrometru la 17,0°C şi 774 mm degajîndu-se 96 mm oxid de azot. Să se determine conţinutul procentual de N_2O_5 în azotat.

539. Din 0,4400 g calcar s-au obţinut 84 ml CO_2 la 17,0°C şi 760 mm. Să se determine conţinutul procentual: a) de CO_2 şi b) $CaCO_3$, în calcar.

540. Ce cantitate de $CaCO_3$ trebuie să cîntărească pentru a obţine 12,3 ml CO_2 la 18,0°C şi 740 mm?

541. La reacţia azotului cu calciu metalic incandescent se formează Ca_3N_2. Ce volum (la 27,0°C şi 740 mm) de azot intră în aceste condiţii, în reacţie cu 0,8000 g Ca?

542. Cîţi mililitri (în condiţii normale) de NH_3 gazos se pot obţine prin descompunerea cu apă a 1 g Ca_3N_2?

543. O rocă conţinînd gips s-a cercetat prin metoda analizei de fază. Pentru aceasta, s-au cîntărit 0,1600 g substanţă care s-a încălzit într-un vas de reacţie (cu capacitatea de 5 ml) pînă la 120°C; prin încălzire gipsul pierde 1,5 molecule apă de cristalizare. Prin reacţia vaporilor de apă cu hidrura de calciu (CaH_2) s-a de-

gajat hidrogen. Volumul măsurat de gaz este egal cu 19,77 ml (în acest volum, înafară de hidrogen, a intrat şi creşterea volumului de aer datorită ridicării temperaturii în vasul de reacţie).

Temperatura gazului în vasul de reacţie este egală cu 120°C, iar în biuretă cu 20°C (temperatura aerului ambiant). Presiunea atmosferică a aerului este 762 mm col. Hg.

Să se calculeze procentul de gips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) din rocă[1]).

544. O probă de 0,4500 g silicat a pierdut prin încălzire la 105°C apa, a cărei vapori, reacţionînd cu hidrura de calciu au produs o degajare de hidrogen. Volumul măsurat a fost de 19,95 ml (în acest volum, înafară de hidrogen, intră şi dilatarea aerului în vasul de reacţie).

Volumul vasului de reacţie este 5 ml temperatura aerului ambiant este 20°C (în vasul de reacţie temperatura este 105°C), iar presiunea atmosferică 740 mm. Să se calculeze conţinutul procentual de umiditate în silicat.

545. Cît trebuie să se cîntărească dintr-o rocă conţinînd 35% siderit ($FeCO_3$) pentru ca prin metoda analizei de fază (vezi problema 543) la calcinarea ei pînă la 560°C (temperatura de disociere totală a sideritului), volumul măsurat de CO_2 să fie egal cu 15,64 ml.

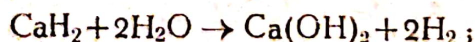
Temperatura aerului ambiant este 20°C iar presiunea atmosferică 780 mm; volumul vasului de reacţie este 5 ml.

---

[1]) Această metodă a fost propusă ca metodă rapidă de analiză. Ea se poate aplica la analiza multor substanţe solide care se disociază sau se descompun prin încălzire, cu degajare de gaze sau vapori.

Pentru determinarea apei sau a substanţelor care elimină apă se trec vaporii de apă, degajaţi din substanţă prin încălzire, peste carburi sau nitruri; cu acest prilej se degajă un gaz sau altul (H_2, C_2H_2, CH_4, NH_3) care se măsoară.

De exemplu:



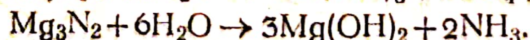
$$CaH_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + 2H_2;$$



$$CaC_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2;$$



$$Al_4C_3 + 12H_2O \rightarrow 4Al(OH)_3 + 3CH_4;$$



$$Mg_3N_2 + 6H_2O \rightarrow 3Mg(OH)_2 + 2NH_3.$$

Descompunerea termică a corpurilor solide este analoagă cu fierberea lichidelor; ea începe la aceeaşi temperatură la care tensiunea de disociere a substanţei atinge presiunea exterioară.

Cantitatea de apă eliminată din substanţă depinde de temperatură. De exemplu la 110 ... 120°C, gipsul elimină numai 1,5 molecule apă, iar la 180 ... 200°C 2 molecule.

Există tabele speciale cu temperaturile de disociere ale diferitelor minerale.

L. G. Berg. Analiza cantitativă rapidă de fază. Edit. Acad. de Ştiinţe a U. R. S. S., 1952.

546. Substanța analizată este formată dintr-un amestec de astrahanit ($Na_2SO_4MgSO_4 \cdot 4H_2O$), polihalit ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot$ $\cdot 2H_2O$) și dolomit [$CaMg(CO_3)_2$].

Pentru analiză s-au luat 0,1244 g din această substanță. La 220°C, astrahanitul se dezhidratează și prin reacția vaporilor de apă cu carbura de calciu s-a degajat 11,17 ml acetilenă.

La 310°C se îndepărtează apa de cristalizare a polihalitului; acetilena obținută în același mod ca și la astrahanit a ocupat un volum de 8,38 ml.

La 800°C, dolomitul elimină bioxidul de carbon din $MgCO_3$, obținîndu-se 8,03 ml CO_2.

In sfîrșit, la 910°C, dolomitul elimină restul de CO_2 (din $CaCO_3$); volumul de gaz a fost egal cu 6,13 ml.

Volumul vasului de reacție este 5 ml, presiunea atmosferică 750 mm, iar temperatura aerului este 20°C.

Să se calculeze conținutul procentual al fiecărui component.

547. Printr-un flacon Tișcenko, umplut cu o soluție de KJ s-au trecut 2,0 l aer, conținînd clor. Iodul pus în libertate s-a titrat cu o soluție de $Na_2S_2O_3$, din care s-a consumat 5,4 ml. Să se determine conținutul de clor din aer, în miligrame la litru, dacă $T_{Na_2S_2O_3/Cl} = 0,004234$.

548. Un amestec de gaze este format din CO_2, O_2 și CO și ocupă un volum total de 75 ml. După absorbția componenților amestecului succesiv în hidroxid de potasiu, soluție alcalină de pirogalol și soluție amoniacală de clorură cuproasă, volumul a variat respectiv pînă la 70, 63 și 60 ml. Să se determine conținutul procentual al fiecărui gaz în amestec.

549. Un amestec de gaze are următoarea compoziție în volume: 18,0% CO_2, 13,0% O_2 și 69,0% N_2. Să se calculeze compoziția acestui amestec în procente de greutate.

550. Care este contracția de volum la arderea a 40,0 ml hidrogen în exces de oxigen?

551. La arderea hidrogenului în exces de oxigen, volumul amestecului s-a redus la 81,0 ml. Cîți mililitri de hidrogen s-au luat pentru ardere?

552. Să se determine conținutul procentual de hidrogen dintr-un amestec de gaze, dacă în urma arderii amestecului în excesul de oxigen conținut în gaz, volumul total al amestecului s-a redus de la 90,0 la 76,5 ml.

553. Care este contracția de volum la arderea a 25 ml CH_4 în exces de oxigen?

554. Ce volum de CH_4 s-a luat pentru ardere, dacă contracția amestecului de gaze a fost în acest caz de 80,0 ml?

555. Să se determine conținutul procentual de CH_4 într-un amestec de gaze, dacă la arderea a 84 ml din acest amestec în exces de oxigen, volumul s-a redus cu 24 ml.

556. Un amestec de H_2 și CH_4 ocupă un volum de 20,0 ml. La arderea într-un exces de aer, volumul total al acestor gaze și al aerului s-a redus cu 36,0 ml. Cîte procente din fiecare gaz se găseau în amestecul inițial?

557. Care trebuie să fie contracția de volum la arderea a 24,0 ml CO în exces de oxigen?

558. La analiza CO prin ardere în exces de oxigen, s-a produs o contracție de volum de 18 ml. Să se determine volumul de CO luat pentru analiză.

559. Să se determine conținutul procentual de CO într-un amestec de gaze dacă la arderea a 21,0 ml din acest amestec în oxigen, volumul s-a redus cu 2,6 ml.

560. La analiza a 22,0 ml dintr-un amestec de CH_4, H_2 și CO prin ardere cu exces de oxigen s-a produs o contracție de volum de 23,0 ml și s-au format 16,0 ml CO_2. Să se determine: a) volumul și b) conținutul procentual al fiecăruia din componenții amestecului de gaze analizat.

561. Pentru analiză s-au luat 90,0 ml dintr-un amestec de gaze conținînd CO_2, O_2, CO, CH_4, H_2 și N_2. După absorbția CO_2, O_2 și CO, volumul s-a redus pînă la 82,0 respectiv 76,0 și 64,0 ml. Pentru determinarea conținutului de CH_4 și H_2, în pipetă s-au lăsat 18,0 ml amestec, și adăugînd 62,0 ml aer (exces), s-a efectuat arderea. Atunci volumul amestecului de gaze s-a redus cu 9,0 ml iar cantitatea de CO_2 format a fost egală cu 3,0 ml. Să se determine conținutul procentual al fiecărui component în amestecul de gaze analizat.

562. Intr-un aparat VTI (Institutul termotehnic unional) s-au analizat 100 ml dintr-un amestec de gaze format din CO_2, hidrocarburi din seria C_nH_{2n}, O_2, CO, H_2, CH_4 și N_2. După absorbția directă a CO_2, C_nH_{2n}, O_2 și CO, volumul a scăzut pînă la 92, respectiv 88, 79 și 76 ml. Hidrogenul s-a determinat prin ardere în prezență de oxid de cupru după care volumul amestecului s-a redus la 58 ml. Pentru determinarea metanului din acest amestec s-au luat 20 ml, s-au amestecat cu 80 ml aer, care a fost măsurat cu o biuretă specială a aparatului și s-au ars deasupra unei spirale de platină. CO_2 format s-a absorbit în alcalii. Ca urmare, volumul a scăzut cu 15 ml. Să se determine conținutul procentual al componenților în amestecul inițial.

563. 36 ml dintr-un gaz conținînd H_2, C_2H_6 și N_2 au fost arși pe fracțiuni, cu oxid de cupru; hidrogenul la 260...270°C, etanul la 900...950°C. Volumul bioxidului de carbon format a fost de trei ori mai mare decît volumul de hidrogen și de 1,5 ori mai mare decît volumul de azot.

Să se calculeze conținutul procentual al fiecărui gaz în amestec.

564. 100 ml dintr-un amestec gazos conținînd CO_2, C_2H_4, O_2, CO, H_2, CH_4, C_3H_8 și N_2, după absorbția CO_2 cu alcalii, a C_2H_4 cu apă de brom, a O_2 cu soluție alcalină de pirogalol și a CO cu soluție alcalină de clorură cuproasă, s-a redus volumul la 94, respectiv 82, 80 și 75 ml. Hidrogenul și hidrocarburile saturate s-au ars pe fracțiuni pe oxid de cupru: hidrogenul la 250...260°C, iar hidrocarburile la 900...950°C.

După arderea hidrogenului, volumul a scăzut la 57 ml.

In urma arderii CH_4 și C_3H_8, volumul a crescut pînă la 92 ml.

Volumul bioxidului de carbon format prin arderea propanului a fost de 6 ori mai mare decît volumul bioxidului de carbon rezultat de la arderea metanului.

Să se determine conținutul procentual al componenților în amestecul inițial.

565. La arderea în exces de oxigen a 54,0 ml dintr-un amestec de gaze format din CO, CH_4 și N_2 s-a produs o contracție a volumului total de la 61,0 ml și s-au format 44,0 ml CO_2. Să se determine compoziția procentuală a amestecului analizat.

566. 20,0 ml dintr-un gaz conținînd H_2, CH_4 și N_2 s-au amestecat cu 80,0 ml aer și s-au ars. După ardere și absorbția cu alcalii a CO_2 format, volumul total al gazului a scăzut la 68,0 ml, iar după absorbția cu o soluție alcalină de pirogalol, a oxigenului în exces, rămas după arderea H_2 și CH_4, volumul a scăzut pînă la 67,2 ml. Care este conținutul procentual al gazului analizat?

567. Să se determine compoziția procentuală a unui amestec de gaze, conținînd CH_4, H_2 și CO_2, dacă după arderea a 15,0 ml cu 85,0 ml aer, volumul s-a redus la 83,2 ml, iar conținutul total da CO_2 (inclusiv CO_2 format prin arderea CH_4) a fost egal cu 10,8 ml.

568. 20,0 ml dintr-un amestec de CH_4 și C_2H_2 (acetilena) au format prin ardere în exces de oxigen 32,0 ml CO_2. Să se determine în mililitri conținutul fiecărui gaz din amestec.

569. Să se determine compoziția procentuală într-un amestec de H_2 și N_2, dacă contracția acestui amestec prin ardere în exces de oxigen, este egală cu 0,5 din volumul probei luate pentru analiză.

570. 16,0 ml dintr-un amestec de gaze conținînd CH_4, H_2 și C_2H_2, după explozia cu exces de aer, au dat o contracție de volum egală cu 26,0 ml. Să se determine conținutul procentual de CH_4 în amestec.

571. 13,7 ml dintr-un amestec de gaze conținînd C_3H_8 (propan), CO și CH_4 au format prin ardere în exces de oxigen 23,7 ml CO_2. Să se determine conținutul procentual de C_3H_8 în amestec.

572. Se se alcătuiască o tabelă cu caracteristicile ecuației reacțiilor de ardere a: H_2, CO, CH_4, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_6, C_3H_8, C_4H_{10}, C_nH_{2n+2} și C_nH_{2n}, calculînd la un volum de gaz care arde: a) consumul de oxigen (în volume), b) contracția volumului prin ardere și c) volumul de CO_2 format.

573. Pentru determinarea conținutului de SO_2 în gazul format prin arderea unui minereu conținînd sulf, SO_2 a fost aspirat, cu ajutorul unui aspirator, într-un amestec format din 30 ml soluție de iod 0,1 n, 2 ml amidon, bicarbonat de sodiu și aproximativ 70 ml apă distilată. După 2 minute, s-a produs decolorarea soluției de iod-amidon. Viteza de scurgere a apei din aspirator a fost de 0,1 litri pe minut.

Să se determine conținutul de SO_2 în procente de volum în gazul analizat ținînd seama că în condiții normale, o moleculă-gram de SO_2 nu ocupă un volum de 22,4 l, ci 21,889≅21,9 l (vezi la Anexe.

574. Gazele rămase la absorbția clor-gazului și conținînd clor au fost trecute timp de 27 minute prin un amestec format dintr-o soluție de iodură de potasiu, 10 ml soluție de anhidridă arsenioasă 0,1 n, 2 ml amidon și bicarbonat de sodiu. Viteza de aspirație a gazului, măsurată cu un reometru a fost egală cu 0,5 l pe minut. Cînd din aspiratorul în care a fost cules gazul evacuat s-au scurs 13,489 litri apă, soluția de absorbție s-a înălbăstrit. Să se determine conținutul procentual în volum de clor, în gazul analizat.

RĂSPUNSURI ȘI REZOLVĂRI

În expresiile numerice ale rezolvărilor, în majoritatea cazurilor greutățile moleculare și atomice ale substanțelor sînt indicate prin formulele respective date cu caractere grase.

PROBLEME GENERALE

1. *0,1711* moli.

1 mol NaCl cîntărește 58,45 grame, prin urmare:

$$x = \frac{10,00}{58,45} = 0,1711 \text{ mol.}$$

2. *$6,14 \cdot 10^{22}$*.

Ca orice altă substanță, 1 mol H_2O conține $6,02 \cdot 10^{23}$ molecule, deci:

$$x = 0,1020 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 6,14 \cdot 10^{22}$$

3.

		HCl		
		x moli	x val	x g
$CaCO_3$	1 mol	*2*	*2*	*72,94*
	1 val	*1*	*1*	*36,47*
	1 g	*0,01998*	*0,0199[illegible]*	*0,7288*

Deoarece fiecare moleculă de $CaCO_3$ (greutate moleculară 100,08) reacționează cu două molecule de HCl (greutatea moleculară 36,47) adică corespunde la doi ioni H^+, greutatea echivalentă a $CaCO_3$ este egală cu jumătate din greutatea moleculară (50,04).

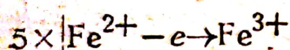
$$\frac{1}{\mathbf{^1/_2CaCO_3}} = \frac{1}{50,04} = 0,01998 \text{ ech-g;}$$

1. $\frac{HCl}{{}^1/_2 CaCO_3} = 1 \cdot \frac{36,47}{50,04} = 0,7288$ g HCl/g $CaCO_3$.

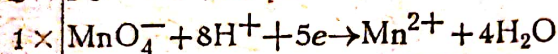
4.

		$KMnO_4$		
		x moli	*x* val	*x* g
$FeSO_4$	1 mol	$\frac{1}{5}$	1	31,61
	1 val	$\frac{1}{5}$	1	31,61
	1 g	0,001317	0,006585	0,2081

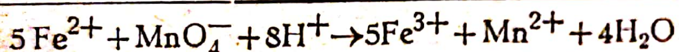
Ecuațiile reacțiilor sînt:



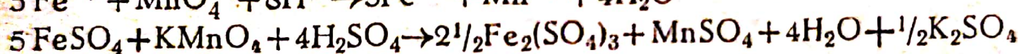
$5\times \mid Fe^{2+} - e \rightarrow Fe^{3+}$



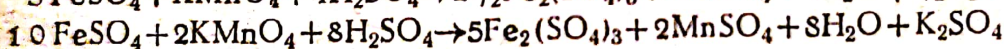
$1\times \mid MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$



$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$



$5FeSO_4 + KMnO_4 + 4H_2SO_4 \rightarrow 2{}^1/_2 Fe_2(SO_4)_3 + MnSO_4 + 4H_2O + {}^1/_2 K_2SO_4$



$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 \rightarrow 5Fe_2(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + 8H_2O + K_2SO_4$

Deoarece un ion MnO_4^- primește 5 electroni, greutatea echivalentă a $KMnO_4$ este egală cu cu $\frac{1}{5}$ din greutatea lui moleculară $\left(\frac{1}{5} \cdot 158,03 = 31,61\right)$.

Greutatea echivalentă a $FeSO_4$ este egală cu greutatea lui moleculară (151,9), deoarece un ion Fe^{2+} cedează 1 electron.

$$\frac{1}{FeSO_4} = \frac{1}{151,9} = 0,006585 \text{ echivalenți-gram}$$

$$\frac{{}^1/_5 KMnO_4}{FeSO_4} = \frac{31,61}{151,9} = 0,2081 \text{ g } KMnO_4/\text{g } FeSO_4.$$

5. *1,320* g.

$Mg_2P_2O_7$ greutatea moleculară 222,6) se formează din $2MgCO^3$ (greutatea moleculară 84,33); deci:

$$x = \frac{222,6}{2 \cdot 84,33} = 1,320 \text{ g (vezi pag. 8)}$$

6. a) g; b) echivalent-mg.

a) ml. $\frac{g}{ml} = g$;

b) $\frac{val}{1} \cdot ml = \frac{ech \cdot mg}{ml} \cdot ml = ech \cdot mg$ (vezi pag. 11)

7. In procente de HCl în soluţia diluată.

$$\frac{ml_1 \cdot (g_1/ml_1) \cdot (g_{HCl}/g_1) \cdot 100}{ml_2 \cdot (g_2/ml_2)} = \frac{g_{HCl} \cdot 100}{g_2}$$

8. *101* g.

$$1\,000 \cdot 1{,}01 \cdot \frac{10}{100} = 101 \text{ g.}$$

(1 l soluţie cu densitatea 1,01 cîntăreşte $1\,000 \cdot 1{,}01$ g).

9. *358* g (1 mol-g $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$).

10. *53* g.

Greutatea echivalentă a Na_2CO_3 la neutralizarea pînă la H_2CO_3 este egală cu jumătate din greutatea moleculară, adică, $\frac{106}{2} = 53$, deoarece o moleculă de Na_2CO_3 corespunde la doi ioni H^+.

11. *2,102* g.

$$1 \cdot \frac{KCl}{Cl} = 2{,}102 \text{ g.}$$

12. *31,60* g.

Trebuie să se ia 1 val $KMnO_4$. In mediu acid, la o moleculă de $KMnO_4$, Mn primeşte 5 electroni (vezi pag. 9). In felul acesta, $x = 158 : 5 = 31{,}60$ g.

13. *240* g.

Pentru NaOH rezultă din tabelă (pag. la Anexe) că densitatea soluţiei de 10% este cuprinsă între 1,108 (9,50% NaOH) şi 1,116 (10,30% NaOH). In problema de faţă este suficient să ne limităm la a treia cifră semnificativă, adică să admitem o densitate egală cu 1,11.

2 l soluţie cîntăresc $2\,000 \cdot 1{,}11$ g; de aci:

$$x = 2\,000 \cdot 1{,}11 \cdot \frac{10}{100} \cdot \frac{100}{92} = 240 \text{ g}$$[1])

14. *31* ml.

1 l soluţie 0,25 n trebuie să conţină 0,25 val NaOH. 1 l soluţie 8 n conţine 8 val NaOH, deci trebuie să se ia:

$$\frac{0{,}25}{8} = 0{,}031 \text{ l sau } 31 \text{ ml.}$$

---

[1]) Soluţiile mai diluate se prepară adeseori fără să se ţină seamă de densitatea lor (vezi pag. 67).

15. *861* ml.

$$700 \cdot \frac{0{,}2460}{0{,}2000} = 861$$

16. *38,0%*

$$\frac{10{,}0 \cdot 49{,}04 \cdot 100}{1\,290} = 38{,}0\%,$$

unde 49,04 este greutatea echivalentă a H_2SO_4, egală cu jumătate din greutatea moleculară; 1 290 este greutatea unui litru de soluție, în grame.

17. *88* ml.

$$\frac{2 \cdot 0{,}2 \cdot NH_3 \cdot 100}{8 \cdot 0{,}97} = 88 \text{ ml}$$

18. a) *12,15* n; b) *3,04* n.

$$\text{a) } 1\,190 \cdot \frac{37{,}23}{100 \cdot 36{,}46} = 12{,}15 \text{ n},$$

unde 36,46 este greutatea echivalentă a **HCl**.

b) O diluție de 1 : 3 înseamnă că la 1 volum de acid s-au adăugat 3 volume de apă. Volumul va crește de 4 ori[1]), iar concentrația va scădea de același număr de ori și va fi egală cu 12,15 : 4=3,04 n.

19. *17,03* m.

$$\frac{1{,}335 \cdot 1000 \cdot 36{,}25}{100 \cdot {}^1/_2P_2O_5} = 17{,}03 \text{ m}.$$

20. *4,7* ml.

Normalitatea acidului adăugat va fi:

$$\frac{1000 \cdot 1{,}30 \cdot 39{,}2}{100 \cdot {}^1/_2H_2SO_4} = 10{,}4 \text{ n}.$$

Admițînd că la amestecare nu se produce o contracție (vezi problemele 21 și 22) și ținînd seama că cantitatea de acid monohidrat (H_2SO_4) în soluție 0,2 n este egală cu cantitatea totală de H_2SO_4 în ambii acizi amestecați:

$$0{,}20 \cdot (1\,200 + x) = 10{,}4 \cdot x + 1\,200 \cdot 0{,}16,$$

unde x este numărul de mililitri de H_2SO_4 10,4 n. Partea dreaptă a egalității este numărul de echivalenți-miligram de H_2SO_4 în ambele soluții amestecate, iar cea stîngă, în amestecul obținut. Din ecuație avem:

$$x = 1\,200 \cdot \frac{0{,}20 - 0{,}16}{10{,}4 - 0{,}20} = 4{,}7 \text{ ml}.$$

---

[1]) Contracția de volum în urma amestecării acidului cu apa poate fi neglijată în aceste calcule.

Fracția din această expresie arată în ce proporție se amestecă soluția. Pentru găsirea acestei proporții se folosește adeseori un procedeu mecanic: „regula amestecului“:

$$\begin{array}{ccccc} 10{,}4 & & & & 0{,}20-0{,}16 \\ & \searrow & & \nearrow & \\ & & 0{,}20 & & \overline{\phantom{0{,}20-0{,}16}} \\ & \nearrow & & \searrow & \\ 0{,}16 & & & & 10{,}4-0{,}20 \end{array}$$

21. *166* ml.

Din tabelă (la Anexe) acidul sulfuric dedensitate 1,18 conține 24,8 g H_2SO_4 la 100 g sau $0{,}248 \cdot 1180 = 292$ g/l, iar acidul sulfuric de densitate 1,84 conține 95,6 g la 100 g, sau 1 759 g/l. In felul acesta sînt necesari $\frac{292}{1\,759} = 0{,}166$ l sau 166 ml.

Acest volum trebuie să se aducă la 1 000 ml într-un vas cotat.

Cantitatea de apă adăugată nu va fi:

$$1\,000 - 166 = 834 \text{ ml}$$

deoarece prin amestecare se produce o contracție. Această cantitate poate fi calculată prin diferența dintre greutatea acidului după diluare și înainte de diluare:

$$1\,000 \cdot 1{,}18 - 166 \cdot 1{,}84 = 875 \text{ g}$$

sau același număr de mililitri.

Mărimea contracției care se produce la diluare este deci:

$$875 - 834 = 41 \text{ ml.}$$

22. *6 170* ml.

Greutatea apei adăugate trebuie să fie egală cu greutatea soluției obținute, mai puțin greutatea acidului luat:

$$800 \cdot 1{,}4 \cdot \frac{65}{100} \cdot \frac{100}{10} - 800 \cdot 1{,}4 = 800 \cdot 1{,}4 \cdot \left(\frac{65}{10} - 1\right) = 6\,160 \text{ g}$$

sau 6 170 ml (deoarece densitatea apei la 20°C este 0,998).

23. *45,1%*.

In cazul de față s-a calculat așa-numitul „procent mediu ponderat“, în care se ține seama de dimensiunile loturilor:

$$\frac{(16 \cdot 0{,}421 + 40 \cdot 0{,}460 + 35 \cdot 0{,}455) \cdot 100}{(16 + 40 + 35)} = 45{,}1\%.$$

Media aritmetică nu trebuie calculată.

24. a) *25,36* ml ($\pm$*0,01* ml); b) *0,02* ml; c) *0,01* ml.

a) Rezultatul mediu de 25,36 ml se determină ca medie aritmetică din măsurătorile de volum (în acest caz este comod să se determine numai media aritmetică a ultimelor cifre variabile: 4, 6, 5, 10 şi 7; ea este egală cu $6{,}2 \cong 6$).

b) Abaterile diferitelor măsurători de la rezultatul mediu sînt: −0,02; 0; −0,01; +0,04; +0,01 ml[1]).

Abaterea medie a diferitelor măsurători (fără semnele $\pm$) este egală cu $0{,}016 \cong 0{,}02$ ml.

c) Abaterea medie a rezultatului mediu este egală cu abaterea medie a unei măsurători împărţită la rădăcina patrată a numărului măsurătorilor. In cazul de faţă, abaterea medie a rezultatului mediu este egală cu $0{,}016 : \sqrt{5} = 0{,}007 \cong 0{,}01$ ml.

In felul acesta, rezultatul obţinut poate fi exprimat prin numărul $25{,}36 \pm 0{,}01$ ml.

25. a) *3,16%* $\pm$ *0,015%*; b) *0,03%*; c) *0,015%* (compară cu problema 24).

26. I. a) *4*; b) *3*; c) *3*; d) *2*; e) *4*.

Pentru numărul lui Faraday 96 500, măsurarea s-a făcut cu o exactitate de ± 10 coulombi, de aceea numai primul zero de după cifra 5 este semnificativ, pe cînd al doilea zero nu este semnificativ (vezi pag. 12).

II. Exactitatea absolută: a) *0,01*; b) *0,01%*; c) *0,0001* g; d) $0{,}1 \cdot 10^{-5}$; e) ± 10 coulombi.

Exactitatea relativă: a) *0,03%*; b) *0,5%*; c) *1,0%*; d) *4%*; e) $\pm$*0,01%*.

27. a) +*0,014%* şi +*0,10%*; b) +*0,004%* şi +*0,024%*.

28. a) *Nu se poate, deoarece eroarea de rotunjire este* +*0,2%*;

b) *Se poate, deoarece eroarea de rotunjire este egală cu* +*0,004%*.

29. a) $\pm$*1* ml; b) *0,0001002* g/ml.

a) Deoarece exactitatea cîntăririi este egală cu $\pm 0{,}0001$ g sau $\pm 0{,}1\%$, cu aceeaşi exactitate trebuie să se măsoare şi volumul; la 1 l aceasta reprezintă ± 1 ml.

---

[1]) In procente aceste abateri reprezintă: −0,08%; 0%; −0,04%; +0,16%; +0,04%. Trebuie să ştim să calculăm repede asemenea abateri procentuale; pentru aceasta este comod să mutăm virgula, făcînd ca numerele să aibă trei cifre semnificative; de exemplu, abaterea procentuală între numerele 25,40 şi 25,36 este egală cu $(254-253{,}6) \cdot 100 : 254 = 0{,}4 : 2{,}5 = 0{,}16\%$.

b) Concentraţia trebuie să fie calculată cu aceeaşi exactitate relativă, adică pînă la a patra cifră semnificativă.

30. a) *$\pm 0{,}015$ g*; b) *$\pm 0{,}003$ g.*

Eroarea relativă la determinarea sulfului este:

$$\frac{\pm 0{,}05 \cdot 100}{3} = \pm 1{,}5\%$$

ceea ce reprezintă: a) $\pm 0{,}015$ g la 1 g şi b) $\pm 0{,}003$ g la 0,2 g.

31. a) *Este suficientă*; b) *pînă la 0,004% (pînă la 11% relative).*

a) Exactitatea cîntăririi este egală cu $\pm \frac{0{,}1 \cdot 100}{3{,}5} = \pm 3\%$ relative. Această exactitate este suficientă, deoarece pierderile posibile la analiza (5%) reprezintă mai mult.

b) Dacă pierderile de sulf la analizele repetate sînt aceleaşi, adică pierderea de sulf este o eroare sistematică, abaterile între rezultatele a două determinări, datorită erorilor de cîntărire, vor fi egale cu $\pm 3\%$ relative şi $\pm 0{,}04 \cdot \frac{3}{100} = \pm 0{,}001\%$ absolute, adică vom atinge $0{,}001 + 0{,}001 = 0{,}002\%$ absolute (de exemplu, rezultatele vor fi 0,039% şi 0,037%).

Dacă pierderile de sulf pot fi diferite (de la 0 la 5%), abaterile între rezultatele a două determinări pot varia între $+3\%$ la $-(3+5) = -8\%$ relative. In primul caz, eroarea absolută va fi egală cu $+0{,}001\%$, iar în ultimul caz $-0{,}04 \cdot 8/100 = -0{,}003\%$, adică abaterile între determinări paralele pot atinge $0{,}001 + 0{,}003 = 0{,}004\%$ (de exemplu rezultatele vor fi 0,041%, 0,037%).

32. De la *$+0{,}7\%$* la *$-0{,}3\%$.*

Cantitatea de substanţă (q) este egală cu produsul dintre volum (V) şi concentraţie (C), adică $q = V \cdot C$, de aceea, eroarea relativă a cantităţii de substanţă calculată (Δq) este egală cu suma erorilor relative ale volumului (ΔV) şi ale concentraţiei soluţiei (ΔC), (vezi pag. 14).

$$\Delta q = \Delta V + \Delta C,$$

unde

$$\Delta V = \frac{+0{,}04 \cdot 100}{20} = +0{,}2\%, \text{ iar } \Delta C = \pm 0{,}5\%.$$

Prin urmare:

$\Delta q = +0{,}2 \pm 0{,}5$, adică are o valoare cuprinsă între $+0{,}7$ şi $-0{,}3\%$.

II. ANALIZA GRAVIMETRICĂ

1. BALANȚA ANALITICĂ. CÎNTĂRIREA

Calculul punctelor de echilibru, al sensibilității balanței și al rezultatelor cîntăririi

33. *11,0.*

Deviația medie aritmetică a acului este:

spre stînga

$$\frac{16,9+17,3}{2}=17,1\ ;$$

spre dreapta

$$\frac{4,4+4,8+5,2}{3}=4,8\ ;$$

$$\text{punctul 0 (zero)}\ \frac{4,8+17,1}{2}=11,0.$$

Pentru rezolvarea acestor probleme se poate scrie ecuația generală:

$$n_0=\frac{1}{2}\left(\frac{n_1+n_3+n_5}{3}+\frac{n_2+n_4}{2}\right),$$

unde n_0 este punctul zero al balanței, iar n_{1-5} — deviațiile acului spre stînga și spre dreapta. Ne putem mulțumi și cu trei deviații. Atunci:

$$n_0=\frac{n_1+2n_2+n_3}{4}=\frac{4,4+2\cdot 17,3+4,8}{4}=11,0.$$

34. *0,3 diviziuni.*

Punctul de echilibru (analog cu problema 33): pentru observația I $n_1=10,7$; pentru observația II $n_2=10,4$.

Diferența dintre cele două puncte (n_1-n_2) reprezintă constanța indicațiilor balanței și este egală cu 10,7—10,4=0,3 diviziuni. Se admite pînă la 0,5 diviziuni.

35. a) *2,5 diviziuni*/mg; b) *0,4* mg/*diviziune.*

La o schimbare a sarcinii cu 1 mg (de la 2,3150 la 2,3140 g) punctul de echilibru s-a deplasat cu 2,5 diviziuni (de la 11,3 la

8,8). Valoarea unei diviziuni a scării pe care se mişcă acul este $\frac{1}{2,5}=0,4$ mg/diviziune.

In cazul general, valoarea unei diviziuni a scării pe care se mişcă acul se exprimă prin ecuaţia:

$$S=\frac{r}{n_1-n_2},$$

unde n_1 si n_2 sînt cele două puncte de echilibru care corespund schimbării greutăţii de echilibrare cu r mg. De obicei, ca şi în cazul de faţă, r se ia egal cu 1 mg.

36. *3,0 diviziuni.*

Pentru deviaţiile acului cu o diviziune a scării, este necesar să se pună o greutate de 0,4 mg; deci, 1 mg deviază acul balanţei cu $\frac{1,2}{0,4}=3,0$ diviziuni.

37. *8,4134* g.

$$8,413+\frac{9,8-8,9}{(11,3-8,9)\cdot 1\,000}=8,4134 \text{ g}.$$

La numărător este diferenţa dintre punctul zero şi punctul de echilibru la balanţa cu sarcină mai mică, iar la numitor este diferenţa dintre punctele de echil.bru ale balanţei, corespunzînd modificării sarcinii cu 1 mg, precum şi numărul 1 000 pentru transformarea miligramelor în grame.

38. *9,4662* g.

Călăreţul se aşază la diviziunea 7,8 a pîrghiei.

Din ecuaţia momentelor avem:

$$P\cdot l=P_1\cdot l_1=0,008\cdot 7,8=x\cdot 10.$$

de unde $x=0,0062$, deci greutatea reală a creuzetului este:

$$9,46+0,0062=9,4662.$$

39. a) *3,0 diviziuni*/mg; b) *0,33* mg/*diviziune*.

a) $\frac{16,3-10,3}{2}=3,0$ diviziuni/mg; b) $\frac{1}{3,0}=0,33$ mg/diviziune.

40. *5,4668* g.

Greutatea reală a creuzetului este egală cu media geometrică a greutăţilor (P_1 şi P_2) găsite la cîntărire pe talerul din dreapta şi pe cel din stînga:

$$P=\sqrt{P_1\cdot P_2}=\sqrt{5,4672\cdot 5,4664}=5,4668 \text{ g}.$$

Deoarece diferența dintre greutatea creuzetului pe talerul din stînga și pe cel din dreapta nu este mare, greutatea reală a creuzetului poate fi calculată și din media aritmetică a celor două greutăți:

$$P = \frac{5,4672 + 5,4664}{2} = 5,4668 \text{ g.}$$

41. *8,2966* g.

$$\frac{8,3124 \cdot 75,94}{76,00} = 8,2966 \text{ g.}$$

42. *6,3 diviziuni:*

$$10,0 - 3,7 = 6,3 \text{ diviziuni.}$$

43. *5,3616* g.

Călărețul în greutate de 0,0100 g se găsește la diviziunea 8,4 a pîrghiei, la stînga. Prin urmare, greutatea creuzetului va fi mai mare de 5,35 dar mai mică de 5,37. Deoarece greutatea lui a fost echilibrată atunci cînd călărețul a fost pe pîrghie la stînga de zero, greutatea reală a creuzetului va fi:

$$5,3700 - 0,0084 = 5,3616 \text{ g.}$$

44. *7,6322* g.

Sensibilitatea balanței este:

$$11,6 - 9,2 = 2,4 \text{ diviziuni/mg.}$$

Diferența dintre punctul zero și punctul de echilibru la sarcina mai mare este:

$$11,6 - 9,8 = 1,8 \text{ diviziuni.}$$

Marginea sarcinii mai mari în miligrame, cînd călărețul este la diviziunea 7,0, este:

$$\frac{1,8}{2,4} = 0,8 \text{ mg.}$$

Deoarece călărețul a fost așezat la diviziunea 7,0 *la stînga* de zero, pentru greutatea de 7,64 g, suprasarcina reprezintă $7,0 + 0,8 = 7,8$ mg sau 0,0078 g și deci greutatea creuzetului este:

$$7,64 - 0,0078 = 7,6322 \text{ g.}$$

45. *9,4364* g.

Greutatea creuzetului va fi egală cu greutatea creuzetului cu subsarcina, plus mărimea suprasarcinii.

Mărimea suprasarcinii este:

$$\frac{10,3 - 9,4}{2,5} = 0,4 \text{ mg sau } 0,0004 \text{ g.}$$

Greutatea creuzetului este:

$$9{,}4360+0{,}0004=9{,}4364 \text{ g.}$$

46. *6,4458* g.

$$6{,}4460-(10{,}3-9{,}6)\cdot 0{,}3=6{,}4458 \text{ g.}$$

47. a) *0,4* mg/*diviziune*; b) *−0,23* mg *(pentru brațul din dreapta).*

a) Valoarea unei diviziuni a scării se determină împărțind unitatea la sensibilitatea balanței:

$$\frac{1}{2{,}5}=0{,}4 \text{ mg/diviziune.}$$

b) Inegalitatea brațelor balanței se calculează în modul următor. Punctul de echilibru la prima cîntărire este 10,5, iar la a doua — 10,1. Punctul mediu este 10,3 și abaterea lui de la punctul zero este 10,3—10,1=0,2 diviziuni, corespunzînd la 0,2 · 0,4=0,08 mg.

Dat fiind că pentru echilibrare, deci și pentru eliminarea influenței inegalității brațelor balanței se adaugă o greutate suplimentară la brațul din stînga, acesta din urmă este mai scurt decît cel din dreapta și erorile din cauza inegalității brațului din dreapta se exprimă printr-un număr negativ:

$$-\left(\frac{0{,}30}{2}+0{,}08\right)=-0{,}23 \text{ mg.}$$

La cîntărire, la greutățile de pe talerul din dreapta al balanței trebuie să se adauge +0,23 mg pentru corectarea acestei erori.

Ecuația generală pentru inegalitatea brațelor este:

$$y=\frac{a}{2}\pm\left(\frac{n_1+n_2}{2}-n_0\right)\cdot S,$$

unde a este sarcina suplimentară; n_1, n_2, n_0 — punctele de echilibru și S — valoarea unei diviziuni a scării.

In problema dată avem: $a=0{,}30$ mg; $n_1=10{,}5$; $n_2=10{,}1$; $n_0=10{,}1$ $S=0{,}4$ mg/diviziune.

$$y=\frac{0{,}30}{2}+\left(\frac{10{,}5+10{,}1}{2}-10{,}1\right)\cdot 0{,}4=0{,}23 \text{ mg.}$$

Dat fiind că pentru echilibrarea, deci și pentru eliminarea influenței inegalității brațelor balanței, greutatea suplimentară trebuie să se adauge la brațul din stînga, acesta din urmă va fi, evident, mai scurt decît cel din dreapta.

48. a) *8,4486* g; b) cu *4,3 diviziuni.*

a) balanța este echilibrată cu călărețul scos, deci călărețul așezat la diviziunea extremă din dreapta scării pîrghiei (diviziunea 10) echilibrează o greutate de 5 mg. Punînd călărețul la diviziunea zero, el acționează asupra brațului stîng al pîrghiei balanței și deci trebuie să se scadă 5 mg din greutatea greutăților. Punînd călărețul

în intervalul dintre diviziunile 0 și 5, trebuie să se scadă o greutate proporțională cu distanța de la 5 la 0.

Călărețul este așezat la diviziunea 3,6, adică la $5-3,6=1,4$ diviziuni la stînga lui 5 și de aceea trebuie să se scadă din greutate:

$$\frac{1,4}{5}\cdot 5=1,4 \text{ mg}.$$

In felul acesta, greutatea creuzetului este egală cu 8,4500—0,0014=8,4486 g.

b) La diviziunea 10 a pîrghiei, călărețul de 10 mg echilibrează 10 mg, deci fiecare diviziune a pîrghiei corespunde la 2 mg.

In greutatea creuzetului, numărul de mg este egal cu 8,6. Pentru echilibrarea acestei greutăți, călărețul trebuie așezat la:

$$\frac{8,6}{2}=4,3 \text{ diviziuni},$$

sau la 0,7 diviziuni în stînga diviziunii 5.

49.

Diviziunile pîrghiei	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Greutatea arătată de călăreț, mg	−5	−3	−1	+1	+3	+5	+7	+9	+11	+13	+15

Ne putem ușor imagina că călărețul de 10 mg este format din jumătăți de cîte 5 mg, și atunci una din ele acționează asupra balanței ca un călăreț obișnuit (I) al acestei balanțe, iar cealalaltă — ca un călăreț suplimentar (II), care micșorează greutatea pe brațul din stînga și mărește greutatea pe brațul din dreapta de la 0 la 5 mg.

Atunci la diferite diviziuni ale scării se obțin următoarele indicații:

Diviziunile pîrghiei pentru călăreț	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Indicațiile călărețului I	0	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7	+8	+9	+10
Indicațiile călărețului II	−5	−4	−3	−2	−1	±0	+1	+2	+3	+4	+5
Greutatea totală arătată de călărețul de 10 mg	−5	−3	−1	+1	+3	+5	+7	+9	+11	+13	+15

50. a) *7,5*; b) *2,5*.

51. *+1,04* mg (*greutatea corectă 8,7785*).

Pentru rezolvarea problemei trebuie să se adune (algebric) toate corecțiile pentru greutățile întrebuințate la cîntărirea creuzetului. Deoarece la cîntărirea creuzetului s-au întrebuințat greutățile:

$$5\,g+2\,g+1\,g+500\,mg+200\,mg+50\,mg+20\,mg+\text{călărețul II}$$

în mod corespunzător trebuie să se introducă corecțiile: .

$$+0,4+0,2+0,3-0,07-0,06+0,24+0,09-0,08\cdot 0,75=+1,04\,mg.$$

Corecția obținută are semnul plus, și deci ea trebuie adăugată la greutatea nominală a creuzetului:

$$8,7775+\frac{1,04}{1\,000}=8,7785\,g.$$

52. *0,1*$^0/_0$; *0,3*$^0/_0$ și *1,0*$^0/_0$.

53. *50* mg.

54. *0,25*$^0/_0$.

Reducerea greutății la vid

55. *9,8412* g.

Densitatea materialului din care este făcut creuzetul diferă de densitatea AgCl și de aceea greutățile lor trebuie calculate separat și apoi adunate.

$$P_{AgCl}=0,5125+0,0012\left(\frac{0,5125}{5,56}-\frac{0,5125}{21,2}\right)=0,5126\,g$$

$$P_{creuzet}=9,3246+0,0012\left(\frac{9,3246}{2,36}-\frac{9,3246}{21,2}\right)=9,3286\,g;$$

$$0,5126+9,3286=9,8412\,g.$$

56. *0,3346* g.

$$P_{BaSO_4}=0,3347+0,0012\left(\frac{0,3347}{4,5}-\frac{0,3347}{2,63}\right)=0,3346\,g.$$

57. *0,6422* g.

Notînd cu x greutatea Fe_2O_3 în aer se scrie ecuația:

$$P_{Fe_2O_3}=x+0,0012\left(\frac{x}{5,1}-\frac{x}{2,63}\right)=0,6421.$$

De aci

$$x = \frac{0,6421}{0,9998} = 0,6422 \text{ g}.$$

58. *0,6* mg.

Luînd densitatea aerului la 20°C egală cu 0,0012 g/ml se găsește că greutatea aerului dinăuntrul fiolei de cîntărire este:

$$30 \cdot 0,0012 = 0,0360 \text{ g},$$

iar la 25°C:

$$\frac{0,0360\,(273+20)}{(273+25)} = 0,0354 \text{ g};$$

de aci diferența 0,0360—0,0354 = 0,0006 g, adică 0,6 mg.

59. *14,9987* g.

60. *28,5600* g.

Densitatea substanței este:

$$\frac{28,5600}{3,4} = 8,4.$$

Prin urmare, densitatea substanței este aceeași ca densitatea alamei din care sînt făcute greutățile (8,4) și de aceea greutatea substanței este aceeași în aer ca și într-un spațiu lipsit de aer.

61. *25,1987* g.

62. *14,3741* g.

Densitatea metalului greutăților este de 3 ori mai mică decît greutatea substanței și deci volumul greutăților este de 3 ori mai mare decît volumul substanței, adică reprezintă 3 · 1,8 = 5,4 ml. De aceea, greutatea substanței într-un spațiu lipsit de aer este:

$$P = 14,3784 + 0,0012\,(1,8 - 3 \cdot 1,8) = 14,3741 \text{ g}.$$

63. *13,5152* g.

64. *14,9988* g și *15,0055* g.

65. *14,9656* g.

66. *60,00%*.

Analog cu problema 55, corecția pentru pierderea în greutate la aer la 100 părți în greutate de AgCl este egală cu +0,012 părți în greutate, iar pentru 100 părți în greutate NaCl, este egală cu 0,024 p. g. Dacă proba cîntărită de sare de bucătărie se consideră ca 100 p. g., greutatea Cl va fi egală cu 60,02 p. g. In vid, această probă va cîntări 100 · (1+0,00012). Greutatea Cl, egală cu greutatea AgCl, înmulțită cu 0,2474, va fi:

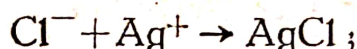
greutatea $AgCl \cdot (1-0{,}00024) \cdot 0{,}2474 = 60{,}02 \cdot (1-0{,}00024)$;

$$\% \text{ reale } Cl = 60{,}02 \cdot \frac{1-0{,}00024}{1+0{,}00012} = 60{,}02 - 60{,}02 \cdot 0{,}00036 =$$
$$= 60{,}02 - 0{,}022 = 60{,}00\%.$$

2. CALCULELE ÎN ANALIZA GRAVIMETRICĂ

Calculul greutății și al procentului de substanță analizată

67. *0,0386 g* Cl^-.



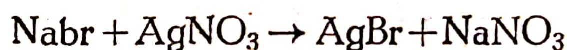
$$Cl^- + Ag^+ \rightarrow AgCl;$$

$$\frac{0{,}1562 \cdot \mathbf{Cl}}{\mathbf{AgCl}} = 0{,}0386 \text{ g } Cl^-.$$

68. *0,3166 g* Ag^+.

$$\frac{0{,}4206 \cdot \mathbf{Ag}}{\mathbf{AgCl}} = 0{,}3166 \text{ g } Ag^+.$$

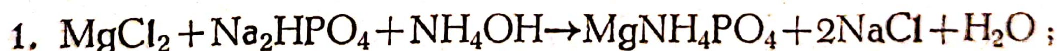
69. *0,1375 g* NaBr



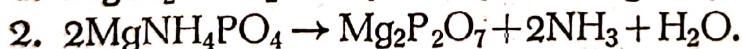
$$Nabr + AgNO_3 \rightarrow AgBr + NaNO_3$$

$$\frac{0{,}2510 \cdot \mathbf{NaBr}}{\mathbf{AgBr}} = 0{,}1375 \text{ g NaBr}.$$

70. *0,0243 g* Mg^{2+}



1. $MgCl_2 + Na_2HPO_4 + NH_4OH \rightarrow MgNH_4PO_4 + 2NaCl + H_2O$;



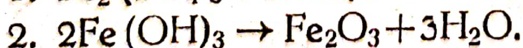
2. $2MgNH_4PO_4 \rightarrow Mg_2P_2O_7 + 2NH_3 + H_2O$.

$$\frac{0{,}1113 \cdot 2\,\mathbf{Mg}}{\mathbf{Mg_2P_2O_7}} = 0{,}0243 \text{ g } Mg^{2+}.$$

71. a) *0,2300 g* Fe^{3+}; b) *0,8233 g* $Fe_2(SO_4)_3$.



1. $Fe_2(SO_4)_3 + 6NH_4OH \rightarrow 2Fe(OH)_3 + 3(NH_4)_2SO_4$;

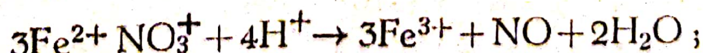


2. $2Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 3H_2O$.

a) $\frac{0{,}3288 \cdot 2\,\mathbf{Fe}}{\mathbf{Fe_2O_3}} = 0{,}2300 \text{ g } Fe^{3+}$,

b) $\frac{0{,}3288 \cdot \mathbf{Fe_2(SO_4)_3}}{\mathbf{Fe_2O_3}} = 0{,}8233 \text{ g } Fe_2(SO_4)_3$.

72. a) *0,1862 g* Fe^{2+}, b) *0,9269 g* $FeSO_4 \cdot 7H_2O$.



$$3Fe^{2+} NO_3^{+} + 4H^+ \rightarrow 3Fe^{3+} + NO + 2H_2O;$$



$$Fe^{3+} + 3NH_4OH \rightarrow Fe(OH)_3 + 3NH_4.$$

Pentru mersul ulterior al rezolvării, vezi problema 71.

73. a) *2,173* g SO_4^{2-} ; b) *5,026* g $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$.

$$\text{a)}\ \frac{0{,}2640 \cdot SO_4 \cdot 1000}{BaSO_4 \cdot 50} = 2{,}173 \text{ g } SO_4^{2-};$$

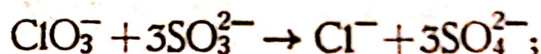
$$\text{b)}\ \frac{0{,}2640 \cdot Al_2(SO_4)_3\, 18H_2 \cdot 0{,}1000}{3 \cdot BaSO_4 \cdot 50} = 5{,}026 \text{ g } Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O.$$

74. a) *0,1114* g F^-; b) *0,2463* g *NaF*.

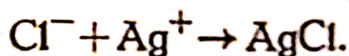
$$\text{a)}\ \frac{0{,}3069 \cdot F \cdot 1\,000}{PbClF \cdot 200} = 0{,}1114 \text{ g } F^-;$$

$$\text{b)}\ \frac{0{,}3069 \cdot NaF \cdot 1\,000}{PbClF \cdot 200} = 0{,}2463 \text{ g NaF}.$$

75. *0,2088* g $KClO_3$.
Determinarea se bazează pe următoarea reacție:



$$ClO_3^- + 3SO_3^{2-} \rightarrow Cl^- + 3SO_4^{2-};$$

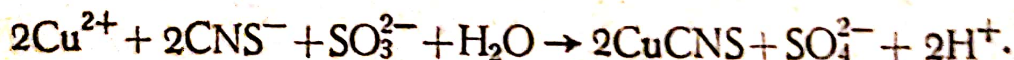


$$Cl^- + Ag^+ \rightarrow AgCl.$$

Prin urmare, 1 mol precipitat de AgCl corespunde la 1 mol $KClO_3$ în soluție. De aceea:

$$\frac{0{,}2442 \cdot KClO_3}{AgCl} = 0{,}2088 \text{ g } KClO_3.$$

76. *0,4225* g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.
Determinarea se bazează pe următoarea reacție:



$$2Cu^{2+} + 2CNS^- + SO_3^{2-} + H_2O \rightarrow 2CuCNS + SO_4^{2-} + 2H^+.$$

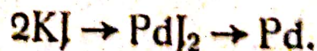
Prin urmare, 1 mol precipitat de CuCNS corespunde la 1 mol $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ în soluție.

77. *0,1628* g $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$.
Ecuația reacției de oxidare este:



$$Na_2S_2O_3 + 4HBrO + H_2O \rightarrow 2H_2SO_4 + 2NaBr + 2HBr.$$

78. *0,7297* g *KJ*.
Schema determinării:



$$2KJ \rightarrow PdJ_2 \rightarrow Pd.$$

$$\frac{0{,}2345 \cdot 2KJ}{Pd} = 0{,}7297 \text{ g KJ}.$$

Aici greutatea KJ se calculează după greutatea unei substanțe care nu conține nici K^+, nici J^-.

79. *0,1219 g Si.*



Tetrafluorura de siliciu, cît și acidul fluorhidric (care se ia într-un mic exces) și acidul sulfuric sînt volatili în condițiile analizei și de aceea pierderea în greutate a precipitatului inițial corespunde conținutului de SiO_2 din el.

Conținutul de siliciu se calculează din expresia:

$$\frac{0{,}2607 \cdot Si}{SiO_2} = 0{,}1219 \text{ g Si}.$$

80. *1,35%* *Si.*

$$\frac{0{,}0824 \cdot Si \cdot 100}{SiO_2 \cdot 2{,}851} = 1{,}35\% \text{ Si}.$$

Factorul $\frac{100}{2{,}851}$ este factorul de transformare a conținutului în greutate de Si, în conținutul procentual din proba cîntărită.

81. *81,64% Ag.*

$$\frac{0{,}2675 \cdot Ag \cdot 100}{AgCl \cdot 0{,}2466} = 81{,}64\% \text{ Ag}.$$

82. *4,0% Ni.*

$$\frac{0{,}2136 \cdot Ni \cdot 100}{NiC_8H_{14}O_4N_4 \cdot 1{,}086} = 4{,}00\% \text{ Ni}.$$

83. *7,34% W.*

$$\frac{0{,}1898 \cdot W \cdot 100}{WO_3 \cdot 2{,}051} = 7{,}34\% \text{ W}.$$

84. *0,43%* *Na_2O.*

$$\frac{0{,}1455 \cdot Na_2O \cdot 100}{2NaZn(UO_2)_3(C_2H_3O_2)_9 6H_2O \cdot 0{,}6805} = 0{,}43\% \text{ } Na_2O.$$

85. *0,031% P; 0,071% P_2O_5.*

86. *14,76% P; 33,78% P_2O_5.*

87. *0,50% S.*

Schema determinării este



In sistemul de transformări dat mai sus, 1 atom de S corespunde la 1 mol CuO. Acesta este unul din exemplele de folosire a

relațiilor stoechiometrice la calculele cantitative, cînd conținutul unui element se calculează nu după greutatea substanței care conține acest element, ci după greutatea unei substanțe „străine" (vezi și problema 78). In cazul de față, greutatea sulfului se calculează după greutatea CuO, fără a mai calcula H_2S, CdS și CuS, (v. pag. 8).

88. *75,98% $CaCO_3$; 2,12% $MgCO_3$.*

89. *Diferența dintre ele este 1,2%.*

Cantitatea de CO_2 care corespunde MgO este:

$$\frac{19,60 \cdot CO_2}{MgO} = 21,39\%.$$

Cantitatea de CO_2 care corespunde CaO este:

$$\frac{29,60 \cdot CO_2}{CaO} = 23,23\%.$$

Cantitatea totală de $CO_2 = 44,62\%$.

In realitate s-a găsit 44,10% CO_2.

Diferența dintre determinări este:

$$\frac{44,62-44,10}{44,62} 100 = 1,2\%.$$

Diferența putea fi provocată de faptul că o parte din calciu sau magneziu nu este legată, în rocă, de CO_2, ci intră în compunerea impurităților de silicați, prezente în ea (în problema precedentă nu s-a ținut seama de acest lucru).

90. *42,23% Cu; 4,00% Sn; 53,77% Zn.*

Conținutul de cupru este:

$$\frac{0,6728 \cdot Cu \cdot 100}{CuCNS \cdot 0,8325} = 42,23\%.$$

Conținutul de staniu este:

$$\frac{0,0423 \cdot Sn \cdot 100}{SnO_2 \cdot 0,8325} = 4,00\%.$$

Conținutul de zinc din alamă se determină de obicei prin diferență.

91. *77,54% K_2S:*

$$\frac{0,3452 \cdot K_2S \cdot 100}{BaSO_4 \cdot 0,2103} = 77,54\% \; K_2S.$$

92. *88,52% KCl.*

Un mol $KClO_4$ corespunde la un mol KCl.

93. *84,04% Sb_2S_3:*

$$\frac{0{,}3243 \cdot Sb_2S_3 \cdot 100}{3 \cdot BaSO_4 \cdot 0{,}1872} = 84{,}04\% \ Sb_2S_3.$$

1 mol Sb_2S_3 corespunde la 3 mol $BaSO_4$.

94. *97,61% $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.*

$$\frac{0{,}2584 \cdot KAl(SO_4)_2 12H_2O \cdot 100}{2 \cdot BaSO_4 \cdot 0{,}2690} = 97{,}61\%.$$

95. *91,94% $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$.*

96. *99,07% $BaCl_2 \cdot 2H_2O$:*

$$\frac{0{,}0742 \cdot BaCl_2 2H_2O \cdot 100}{2 \cdot H_2O \cdot 0{,}5078} = 99{,}07\%.$$

Aci greutatea $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ se calculează după greutatea apei de hidratare.

97. a) *12,45% Co,* b) *12,31% Co;* c) *1,14%.*

a) După prima determinare, conţinutul de Co este:

$$\frac{0{,}1422 \cdot 3Co \cdot 100}{Co_3O_4 \cdot 0{,}8385} = 12{,}45\%.$$

b) După determinarea de verificare:

$$\frac{0{,}1032 \cdot 100}{0{,}8385} = 12{,}31\%.$$

c) Diferenţa dintre determinări:

$$\frac{(12 \cdot 45 - 12{,}31) \cdot 100}{12{,}31} = 1{,}14\%.$$

Această diferenţă poate fi explicată prin faptul că precipitatul obţinut la prima determinare nu corespunde întocmai cu formula Co_3O_4. A doua determinare trebuie considerată mai exactă.

98. *0,453% P (rezultatul celei de a doua determinări).*

După prima determinare, conţinutul de fosfor este:

$$\frac{0{,}4386 \cdot P \cdot 100}{(NH_4)_3PO_4 12MoO_3 \cdot 1{,}586} = 0{,}457\%.$$

După determinarea de verificare:

$$\frac{0{,}4173 \cdot 2P \cdot 100}{P_2O_5 24MoO_3 \cdot 1{,}586} = 0{,}453\%.$$

Diferenţa dintre prima determinare şi determinarea de verificare poate fi explicată prin faptul că precipitatul obţinut la prima

determinare nu corespunde întocmai formulei $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ şi conţinutul de fosfor este mărit faţă de formula admisă. Al doilea rezultat este mai exact, deoarece compoziţia precipitatului de $P_2O_5 \cdot 24MoO_3$ corespunde formulei.

99. *52,66%* *S.*

După prima determinare, conţinutul de sulf este 52,73%, iar după a doua 52,58%. Aci ambele determinări sînt la fel de sigure şi de aceea determinarea sulfului în pirită trebuie luată ca medie:

$$\frac{52,73+52,58}{2}=52,66\%.$$

100. *1,62%* *H_2O.*

Prin diferenţa dintre greutatea creuzetului cu proba cîntărită, înainte de uscare şi după uscare se calculează pierderea în greutate, deci şi conţinutul de apă higroscopică care se exprimă în procente faţă de greutatea probei cîntărite:

$$\frac{(9,4211-9,4143)\cdot 100}{(9,4211-9,0005)}=1,62\%\ H_2O.$$

Greutatea probei cîntărite după uscare (9,4143—9,0005=0,4138) nu trebuie calculată.

101. a) *1,95%* *H_2O*; b) *5,05%* p.p.c.

$$a)\ \frac{19,0533-19,0341}{19,0533-18,0671}\cdot 100=1,95\%.$$

$$b)\ \frac{19,0341-18,9853}{19,0341-18,0671}\cdot 100=5,05\%.$$

102. *0,96%.*

103. *62,85%* *SiO_2.*

In cazul de faţă nu este necesar să se calculeze greutatea primului precipitat şi a celui de al doilea. După pierderea în greutate a primului precipitat, în urma tratării lui cu amestecul de acid fluorhidric şi acid sulfuric şi a calcinării, se poate găsi dintr-odată conţinutul de SiO_2 în precipitat, deoarece produşii de reacţie sînt volatili ($SiO_2+4HF \rightarrow SiF_4+2H_2O$).

Conţinutul de SiO_2 în precipitat se exprimă în procente faţă de greutatea probei cîntărite:

$$\frac{9,5271-9,2210}{0,4870}\cdot 100=62,85\%\ SiO_2.$$

Greutatea precipitatului calcinat, înainte şi după tratarea lui cu acid fluorhidric nu intră deci direct în calcul. De aceea nu este

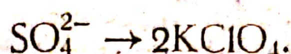
necesar să se cîntărească în prealabil creuzetul în care se calcinează precipitatul.

104. a) *39,92% SiO_2*; b) *34,06% R_2O_3*.

La greutatea R_2O_3 în creuzetul II trebuie să se adauge greutatea R_2O_3 în creuzetul I.

105. *0,4241* g.

Calculul se face după schema:



$$SO_4^{2-} \rightarrow 2KClO_4.$$

$$\frac{0{,}1470 \cdot 2KClO_4}{SO_4^{2-}} = 0{,}4241 \text{ g.}$$

Pentru acest fel de probleme este mai practic să se facă uneori calculul în echivalenţi-gram. Numărul de echivalenţi-gram de $KClO_4$ trebuie să fie egal cu numărul de echivalenţi-gram de SO_4^{2-}, adică $\frac{0{,}1470}{\frac{1}{2}SO_4^{2-}}$ g. Prin urmare, greutatea $KClO_4$ trebuie să fie:

$$\frac{0{,}1470}{\frac{1}{2}SO_4^{2-}} \cdot KClO_4 = 0{,}4241 \text{ g.}$$

106. *Impuritatea este o sare de potasiu.*

Sarea de cercetat este impurificată cu o oarecare altă sare de potasiu, deoarece s-a găsit mai mult K^+, decît corespunde conţinutului de SO_4^{2-} (vezi problema precedentă).

1 mol $BaSO_4$	corespunde	la	2 moli $KClO_4$
233,4 g	„	„	2·138,6 g „
0,3537 g	„	„	x g „

unde $x = 0{,}4201$ g $KClO_4$, iar în realitate s-a obţinut 0,4241 g.

Ca şi în problema precedentă, calculul se poate face în echivalenţi-gram.

Numărul de echivalenţi-gram de $KClO_4$ este:

$$\frac{0{,}4241}{KClO_4} = 0{,}00306.$$

Numărul de echivalenţi-gram de $BaSO_4$ este:

$$\frac{0{,}3537}{\frac{1}{2}BaSO_4} = 0{,}00303.$$

Prin urmare, aci există un exces de $0{,}00306 - 0{,}00303 = 0{,}00003$ echivalenţi-gram ioni de potasiu.

107. *0,8889* g $(NH_4)_2PtCl_6$:

$$\frac{0{,}7350 \cdot (NH)_2PtCl_6}{PbMoO_4} = 0{,}8889 \text{ g.}$$

In realitate, greutatea precipitatului de cloro-platinat de amoniu va fi ceva mai mare, deoarece precipitatul uscat de cloroplatinat („forma de cintărire") nu este o substanță omogenă, care corespunde întocmai formulei $(NH_4)_2PtCl_6$, şi calculul stoechiometric nu dă în acest caz rezultate exacte. In manualele şi tratatele corespunzătoare se dă un coeficient de calcul (empiric) pentru calcularea unei astfel de analize. Există şi alte cazuri de folosire a coeficienţilor empirici în locul celor stoechiometrici [1]).

108. *40,82 %* S''.

Rapoartele procentuale sint proporționale cu cele în greutate şi de aceea, pentru rapoartele procentuale se scriu aceleaşi proporţii, ca şi pentru rapoartele în greutate:

$$2Na^{+} - S^{2-}$$

$$58{,}56\,\% - x\,\%$$

$$x = \frac{58{,}56 \cdot S}{2Na} = 40{,}82\,\%\ S^{2-}.$$

109. *32,59 %* S.

$$\frac{61{,}30 \cdot S}{Zn} + \frac{4{,}40 \cdot S}{Fe} = 32{,}59\,\%\ S.$$

In primul termen s-a calculat conţinutul procentual de sulf legat de zinc, iar în al doilea termen, conţinutul procentual de sulf legat de fier.

110. *0,26 %*.

Cantitatea de SiO_2 în extractul alcalin sub formă de caolin este:

$$x = \frac{0{,}81 \cdot 2SiO_2}{Al_2O_3} = 0{,}96\,\%.$$

Cantitatea de bioxid de siliciu liber este:

$$1{,}22 - 0{,}96 = 0{,}26\,\%.$$

Problema poate fi rezolvată şi altfel.

Numărul total de molecule-gram de SiO_2 la 100 g rocă este egal cu $\frac{1{,}22}{SiO_2} = 0{,}0203$; numărul de molecule-gram de Al_2O_3 este egal

---

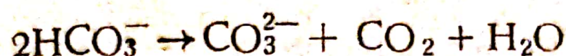
1) vezi la Anexe sau Lurie, tab. 5.

cu $\frac{0{,}81}{Al_2O_3} = 0{,}0080$. Cantitatea de SiO_2 legată de Al_2O_3 este egală cu $2 \cdot 0{,}0080 = 0{,}0160$ mol·g.

Prin urmare, cantitatea de SiO_2 liber este $0{,}0203 - 0{,}0160 = 0{,}0043$ mol·g, sau $0{,}0043 \cdot SiO_2 = 0{,}26\,\%$.

111. *Diferența dintre cele două determinări este 2,2 %.*

Reacția de descompunere a ionului HCO_3^- este:



$$2HCO_3^- \rightarrow CO_3^{2-} + CO_2 + H_2O$$

de unde

$$x = \frac{H_2O + CO_2}{2HCO_3^-} \cdot 100 = 50{,}8\,\%$$

adică la uscare se pierde 50,8 % din greutatea HCO_3^-.

Prin urmare, conținutul total de substanță uscată trebuie să reprezinte după uscare:

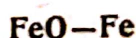
$$0{,}0382 - 0{,}508 \cdot 0{,}0219 = 0{,}0382 - 0{,}0111 = 0{,}0271\,\%.$$

Diferența dintre cele două rezultate este:

$$\frac{(0{,}0277 - 0{,}0271) \cdot 100}{0{,}0277} = 2{,}2\,\%.$$

112. *2,29 % Fe_2O_3.*

Conținutul de oxid feros trebuie exprimat în fier:



$$FeO - Fe$$

$$1{,}26\,\% - x\,\%,$$

de unde

$$x = 1{,}26 \frac{Fe}{FeO}.$$

Diferența dintre conținutul total de fier, după datele problemei 2,58 %), și conținutul de fier aflat în zgură sub formă de oxid feros (x) trebuie raportat la conținutul de oxid feric după relația:



$$2Fe \qquad - Fe_2O_3$$

$$(2{,}58\,\% - x) - y,$$

de unde

$$y = \left(2{,}58 - 1{,}26 \frac{Fe}{FeO}\right) \frac{Fe_2O_3}{2Fe} = 2{,}29\,\%\ Fe_2O_3\ ^{1)}$$

1) Conținutul total de fier și conținutul de oxid feros se pot exprima în oxid feric și se poate calcula prin diferență conținutul de oxid feric.



113. *2,58 % Fe.*

$$1{,}26 \cdot \frac{Fe}{FeO} + 2{,}29 \cdot \frac{2Fe}{Fe_2O_3} = 2{,}58\ \%\ Fe.$$

(Compară cu datele numerice ale problemei precedente).

114. *2,47 % Fe.*

$$0{,}85 \frac{Fe}{FeO} + 2{,}36 \frac{2Fe}{Fe_2O_3} + 0{,}16 = 2{,}47\ \%\ Fe.$$

(Vezi rezolvarea problemelor 112 și 113).

115. *2,56 % Fe_2O_3.*

(Vezi rezolvarea problemelor 112—114).

116. *27,53 % Cu.*

Deoarece cele două părți ale probei diferă în ceea ce privește greutatea și proporția cuprului, se calculează procentul mediu ponderat (vezi răspunsul la problema 23):

$$\frac{84{,}77 \cdot 0{,}2038 + 9{,}23 \cdot 0{,}9320}{94{,}00} = 27{,}53\ \%\ Cu.$$

117. *12,24 % MgO.*

Pentru precipitare, s-a luat în această problemă o parte determinată din soluția de cercetat și rezultatul analizei s-a raportat pentru întreaga soluție. Un astfel de procedeu, cînd pentru analiză se ia o parte determinată a soluției se numește *luarea unei părți alicote*. In cazul de față, o parte alicotă este egală cu $\frac{100}{250} = \frac{1}{2{,}5} = 0{,}4$.

Conținutul procentual de MgO, găsit la început prin calcul se înmulțește cu 2,5 sau întreaga greutate a probei cîntărite se raportează dintr-odată la partea alicotă luată (1,861 · 0,4), iar apoi se face calculul în mod obișnuit.

118. *2,17 % Al_2O_3.*

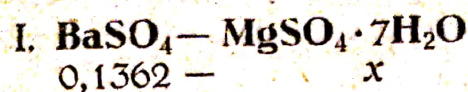
$$\left(\frac{0{,}0205 \cdot Al_2O_3 \cdot 100}{2AlPO_4 \cdot 0{,}9868}\right) \cdot \frac{250}{100} = 2{,}17\ \%\ Al_2O_3.$$

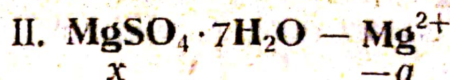
Factorul $\frac{250}{100}$ dă raportarea la întreaga soluție a părții alicote luate.

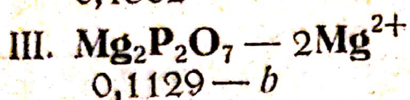
119. a) *59,56 % $MgSO_4 \cdot 7H_2O$;* b) *36,27 % $MgCl_2 \cdot 6H_2O$.*

După greutatea $BaSO_4$ se calculează continutul de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ în amestec (x) și de aci conținutul de Mg^{2+} din prima sare (a), iar după greutatea $Mg_2P_2O_7$ se calculează conținutul total de Mg^{2+} din ambele săruri (b). Apoi, se găsește prin diferență conținutul de Mg^{2+} în sarea a doua (c) și în sfîrșit se raportează această cantitate la $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (y).

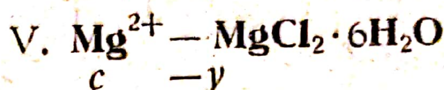
Schemele calculelor:



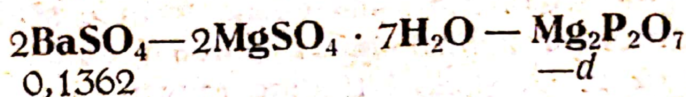




IV. $b - a = c$



După greutatea găsită a $BaSO_4$ se poate afla dintr-odată greutatea $Mg_2P_2O_7$ (*d*), care corespunde primei sări, după schema



apoi prin diferență, se poate calcula cantitatea de $Mg_2P_2O_7$ corespunzînd celei de a doua sări, etc.

In cazul cînd amestecul ar fi format din săruri chimic pure și nu ar conține impurități, pentru analiza lui ar fi suficientă o singură determinare și anume fie a $BaSO_4$, fie a $Mg_2P_2O_7$. In primul caz, după greutatea $BaSO_4$ se poate calcula direct conținutul de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ în amestec, iar conținutul sării a doua se poate calcula prin diferență. In celălalt caz, se calculează, după greutatea precipitatului de $Mg_2P_2O_7$, conținutul fiecăreia din cele două săruri din amestec, prin metoda analizelor indirecte (vezi pag. 54 și urm.).

120. a) *59,56 %* $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ b) *36,27 %* $MgCl_2 \cdot 6H_2O$.

După greutatea AgCl se calculează conținutul de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ și apoi se procedează ca la rezolvarea problemei precedente.

121. *5,53 %*.

Se calculează greutatea Na^+ și K^+. Această greutate este, evident, egală cu greutatea celor două cloruri (NaCl și KCl) din care se scade greutatea Cl^-. Deoarece greutatea Cl^- a fost însă egală cu 0,0636 g, greutatea Na^+ și K^+ este deci egală cu 0,1204 − 0,0636 = = 0,0568 g. Apoi se găsește greutatea oxigenului în suma greutăților oxizilor. Dacă se înlocuiește cu oxigen clorul din clorurile de sodiu și potasiu, greutatea oxigenului trebuie să fie, evident, echivalentă cu greutatea clorului și anume:

$$0{,}0636 \cdot \frac{O}{2Cl} = 0{,}0144 \text{ g.}$$

După greutățile calculate (ale $Na^+ + K^+$) și oxigenului, se găsește greutatea totală a sumei oxizilor, care se exprimă apoi în procente față de greutatea probei cîntărite:

$$\frac{0{,}1204 - 0{,}0636 + 0{,}0144}{1{,}286} \cdot 100 = 5{,}53\%.$$

In capitolul „Analiza indirectă" sînt date exemple de calculare, după aceleaşi date, a conţinutului fiecăruia din oxizii (Na_2O şi K_2O) în parte [1]).

122. *5,09%.*

$$\left(0{,}1608-0{,}1285+\frac{0{,}1285\cdot O}{SO_4^{2-}}\right)\cdot\frac{100}{1{,}055}=5{,}09\%$$

(vezi problema precedentă[2]).

123. *7,34% K_2O; 1,29% Na_2O.*

După greutatea K_2PtCl_6 se calculează cantitatea de KCl (din raportul $K_2PtCl_6 \rightarrow 2KCl$). Mărimea găsită trebuie scăzută din greutatea totală a clorurilor pentru determinarea greutăţii NaCl, iar cantităţile obţinute de NaCl şi KCl trebuie exprimate în Na_2O şi K_2O. Greutatea acestora din urmă se exprimă în procente faţă de greutatea probei cîntărite).

Această metodă de analiză cantitativă a unui amestec de două săruri chimic pure, cînd se determină direct numai conţinutul unui singur component, iar conţinutul celui de al doilea component se calculează prin diferenţă, are neajunsul că, de exemplu, o eroare la determinarea unui component (în cazul de faţă KCl), sau puritatea insuficientă a amestecului celor două săruri duc la erori la calcularea celui de al doilea component (în cazul de faţă NaCl).

124. *12,28% K_2O; 2,96% Na_2O.*

$$\frac{0{,}3112\cdot K_2O\cdot 100}{2KClO_4\cdot 0{,}8617}=12{,}28\%\ K_2O;$$

$$\left(0{,}2156-\frac{0{,}3112\cdot KCl}{KClO_4}\right)\cdot\frac{Na_2O\cdot 100}{2NaCl\cdot 0{,}8617}=2{,}96\%\ Na_2O.$$

vezi problema precedentă).

125. a) *0,81% Ti;* b) *1,37% Zr.*

După greutatea găsită a ZrP_2O_7 se calculează conţinutul de zirconiu şi ZrO_2. Apoi trebuie să se scadă greutatea de ZrO_2 din cantitatea totală a precipitatului, şi obţinîndu-se greutatea TiO_2, trebuie să se exprime această greutate în titan.

126. *38,58% Al_2O_3.*

Conţinutul procentual de Ti se exprimă în $Ti_2P_2O_9$ şi conţinutul de Zr în ZrP_2O_7. Apoi se exprimă cantitatea totală a preci-

---

[1]) Acest tip de probleme se consideră uneori ca făcînd parte din aşa-numita metodă de analiză indirectă.

Problemele de „analiză directă" propriu-zisă, cînd calculele se fac printr-o metodă deosebită sînt trecute într-un capitol special (vezi pag. 54).

[2]) Vezi nota de mai sus.

pitațiilor de fosfați în procente față de greutatea probei cîntărite și de aci se calculează prin diferență conținutul procentual de $AlPO_4$ care se exprimă în Al_2O_3.

Exprimarea rezultatelor analizei în conținut de oxizi

127. 1) $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6Si_2O$.

Formula empirică trebuie dublată în prealabil



$$2NaAlSi_3O_8 = Na_2Al_2Si_6O_{16} = Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2.$$

2) $3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$;
3) $CuO \cdot 3Al_2O_3 \cdot 2P_2O_5 \cdot 9H_2O$;
4) $H_2O \cdot 2CaO \cdot B_2O_3 \cdot 2SiO_2$;
5) $2CaO \cdot 2TiO_2 (2UO_2) \cdot Nb_2O_5 (Ta_2O_5)$.

Expresiile din paranteze arată că Ti și U, precum și Nb și Ta, se pot substitui reciproc în mineral.

6) $Na_2O \cdot Fe_2O_3 \cdot 3FeO \cdot 8SiO_2 \cdot H_2O$.

128.

CaO	54,25%
P_2O_5	45,75%
	100,00%

$$\frac{0,1161 \cdot 100}{0,2140} = 54,25\% \text{ CaO};$$

$$\frac{0,1536 \cdot P_2O_5 \cdot 100}{Mg_2P_2O_7 \cdot 0,2140} = 45,75\% \text{ } P_2O_5.$$

129.

SiO_2	64,91%
$Al_2O_3 + Fe_2O_3$	27,29%
CaO	4,22%
MgO	1,17%
H_2O	0,58%
p. p. c.	2,39%
	100,56%

Conținutul de $Mg_2P_2O_7$ găsit (din datele problemei) s-a raportat la conținutul de MgO.

130. I.

CaO	55,42%
P_2O_5	35,08%
Cl^-	8,76%
F^-	4,70%
	103,96%
%O echivalent cu %Cl^- și cu %F^-	3,96%
	100,00%

Aci totalul s-a obținut la început mult mai mare de 100%, din cauză că nu tot calciul din apatită se găsește sub formă de CaO; o parte din el este conținut sub formă de clorură și fluorură. De

aceea, din totalul găsit trebuie să se scadă cantitatea de oxigen echivalentă cu clorul şi fluorul.

Pentru clor, această cantitate este:

$$8,76 \cdot \frac{O}{2Cl} = 1,98\%$$

iar pentru fluor:

$$4,70 \cdot \frac{O}{2F} = 1,98\%.$$

In total, 1,98% + 1,98% = 3,96%.

Prin urmare, totalul real al rezultatului analizei este:

$$103,96\% - 3,96\% = 100,00\%.$$

II.

$Ca_3(PO_4)_2$	76,65%
$CaCl_2$	13,71%
CaF_2	9,64%
	100,00%

Se exprimă conţinutul de Cl^- în $CaCl_2$ şi F^- în CaF_2. Conţinutul de $Ca_3(PO_4)_2$ se calculează după P_2O_5.

131.

SiO_2	33,00%
Al_2O_3	54,05%
F^-	4,95%
H_2O	10,51%
	102,51%
% O echivalent cu % F^-	2,08%
	100,43%

In topaz F^- şi OH^- se substituie reciproc izomorf.

Totalul obţinut a fost la început mai mare de 100% (102,51%) din cauză că tot aluminiul a fost calculat sub formă de Al_2O_3, pe cînd o parte din el este legată de fluor.

132. 1)

Na_2O	25,6%
Al_2O_3	31,6%
SiO_2	37,2%
Cl^-	7,3%
	101,7%
% O echivalent cu % Cl^-	1,7%
	100,0%

2)

P_2O_5	42,3%
CaO	55,5%
F^-	3,8%
	101,6%
% O echivalent cu % F^-	1,6%
	100,0%

3) P_2O_5 . . . . 15,7%
PbO 82,2%
Cl^- 2,6%

100,5%

% O echivalent cu % Cl^- . . 0,5%

100,0%

4) SiO_2 . . . . 32,4%
MnO 51,1%
BeO 13,5%
S^{2-} 5,8%

102,8%

% O echivalent cu % S^{2-} . 2,8%

100,0%

5) CaO 56,1%
CO_2 . . . . 5,5%
P_2O_5 . . . . 35,6%
F^- 4,8%

102,0%

% O echivalent cu % F^- . . 2,0%

100,0%

Exprimarea rezultatelor analizei în echivalenți-miligram și în echivalenți-procente

133. Ca^{2+} . . . . 203,6 ech-mg/l
Mg^{2+} . . . . 110,1 »
Na^+ . . . . 90,0 »
K^+ . . . . 15,0 »

Total cationi . . . . 418,7 »
Cl^- . . . . 106,1 »
SO_4^{2-} . . . . 208,0 »
HCO_3^- . . . . 103,6 »

Total anioni . . . . 417,7 »

Eroarea procentuală a analizei este 0,12%.

Pentru rezolvarea problemelor vezi introducerea la acest capitol.

134. a) *Suma cationilor* — *2,86* ech-mg/l
suma anionilor — *2,95* „
b) *Eroarea procentuală 1,5%*.

135. *20,7* mg/l.

Rezultatul analizei se exprimă în echivalenți-miligram. Deoarece cantitățile cationilor și anionilor exprimate în echivalenți-miligram trebuie să fie egale, conținutul de ioni Na^+ se găsește prin diferența dintre suma găsită a echivalenților-miligram de cationi și suma echivalenților-miligram de anioni. Apoi, echivalenții-miligram se transformă în miligrame la litru.

Cantitatea de cationi:

$$\frac{61,1}{\frac{1}{2}\,Ca} + \frac{13,7}{\frac{1}{2}\,Mg} = 4,2 \text{ ech-mg.}$$

Cantitatea de anioni:

$$\frac{219,6}{HCO_3^-} + \frac{46,5}{\frac{1}{2}\,SO_4^{2-}} + \frac{17,9}{Cl^-} = 5,1 \text{ ech-mg.}$$

Cantitatea în greutate de ioni Na^+:

$$(5,1 - 4,2) \cdot Na = 20,7 \text{ mg/l.}$$

136. *Diferența dintre suma anionilor și suma cationilor (în mval/100 g) este egală cu 9,3%.*

Rezultatele procentuale obținute la analiză se exprimă în echivalenți-miligram:

	CO_3^{2-}	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+
%	—	0,0610	0,0768	0,0461	0,0210	0,0060	0,0725
ech-mg/100 g	—	1,00	1,60	1,30	1,05	0,50	3,15

$$\Sigma_a = 3,90; \quad \Sigma_c = 4,70.$$

$$\text{Diferența } \frac{4,70 - 3,90}{8,60} \cdot 100 = 9,3\%.$$

Analiza este nesatisfăcătoare!

Căutarea erorii a dus la faptul că în proba dată s-a găsit anionul H_2PO_4 care nu a fost determinat în această serie de analize.

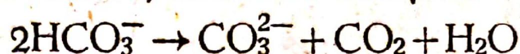
137. *Diferența dintre reziduul uscat găsit și cel calculat este* $5^0/_0$.

Să efectuăm verificarea analizei prin calcul.

Suma substanțelor uscate (în $^0/_0$) este:

$$0{,}1159+0{,}0144+0{,}0213+0{,}0040+0{,}0006+0{,}0586+$$
$$+0{,}0250+0{,}0120=0{,}2518.$$

Pierderile prin uscare, conform reacției:



$$2HCO_3^- \rightarrow CO_3^{2-}+CO_2+H_2O$$

trebuie să fie (vezi răspunsul la problema 111):

$$0{,}508 \cdot 0{,}1159=0{,}0588^0/_0.$$

Reziduul uscat trebuie să se obțină în proporție de:

$$0{,}2518-0{,}0588=0{,}1930^0/_0.$$

Diferența $\frac{0{,}2026-0{,}1930}{0{,}1930} \cdot 100=5{,}0^0/_0$.

Corectarea analizei.

S-a găsit K^+ — $0{,}0215\,^0/_0$, ceea ce reprezintă $\frac{0{,}0215 \cdot 1000}{39{,}1} =$ $= 0{,}55$ ech-mg/100 g.

Na^+ prin diferență este $2{,}55 - 0{,}55 = 2{,}00$ ech-mg/100 g $= 0{,}0460\,^0/_0$.

Tabela corectată a analizei:

	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}
$^0/_0$	0,1159	0,0144	0,0213	0,0040	0,0006
mval/100 g	1,90	0,30	0,60	0,20	0,05
mval/$^0/_0$	33,9	5,4	10,7	3,6	0,9

	K^+	Na^+ prin diferență	R_2O_3	SiO_2	Reziduu uscat
$^0/_0$	0,0215	0,0460	0,0250	0,0120	0,2026
mval/100 g	0,55	2,00	—	—	—
mval/$^0/_0$	9,8	35,6	—	—	—

Diferența este 0,2026 — 0,2019 = 0,0007% absolute sau 0,3% relative.

138.

	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	Ca^{2+}	Mg^{2+}	$Na^+ + K^+$
%	0,1352	0,4320	0,0160	0,0068	0,0057	0,2493
$\frac{mval}{100\ g}$	2,20	9,00	0,45	0,34	0,47	10,84
$\frac{mval}{\%}$	9,44	38,63	1,93	1,46	2,02	46,52

$Na^+ + K^+$ s-a determinat prin diferență, exprimată în Na^+.

Exprimarea rezultatelor analizei în conținut de săruri

139. *$CaSO_4 \cdot 2H_2O$—0,52%; $CaCO_3$—8,3%; $MgCO_3$—9,58%.*

Spre deosebire de schema dată în introducere, aci se poate face calculul direct în raport cu $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, fără a mai calcula $CaSO_4$, dar este util să se cunoască și conținutul de $CaSO_4$, pentru a se efectua verificarea analizei prin calcul.

Intr-adevăr, greutatea $CaSO_4 + CaCO_3 + MgCO_3$ trebuie să fie egală cu greutatea $CaO + MgO + SO_3 + CO_2$. In exemplul nostru $CaSO_4 = 0,41\%$.

Atunci avem:

$$0,41 + 8,30 + 9,58 = 18,29; \quad 4,82 + 4,60 + 0,24 + 8,65 = 18,31.$$

Diferența este:

$$\frac{18,31 - 18,29}{18,31} \cdot 100 = 0,1\%.$$

140. *$CaSO_4$—1,99%; $CaCO_3$—9,50%; $MgCO_3$—8,01%.*

Verificarea analizei prin calcul a arătat următoarele:

$$CaSO_4 + CaCO_3 + MgCO_3 = 1,99 + 9,50 + 8,01 = 19,50\%;$$
$$CaO + MgO + SO_3 + CO_2 = 6,14 + 4,16 + 1,17 + 6,76 = 18,23\%.$$

Diferența este:

$$\frac{19,50 - 18,23}{19,50} \cdot 100 = 6,5\%.$$

Analiza este vădit nesatisfăcătoare!

Verificarea analizei se poate face de asemenea prin compararea numărului echivalenților-gram de oxizi bazici și oxizi acizi (vezi pag. 42—43).

141. $Ca(HCO_3)_2$ — 3,05; $Mg(HCO_3)_2$ — 0,55; $MgSO_4$ — 0,58; Na_2SO_4 — 0,39; $NaCl$ — 0,51 ech-mg/l.

Numărul echivalenților-miligram de $Ca(HCO_3)_2$ este egal cu 3,05, (deoarece nu se formează alte săruri de calciu). Numărul echivalenților-miligram de $Mg(HCO_3)_2$ este determinat de numărul echivalenților-miligram de HCO_3^- și este egal cu 3,60 — 3,05 = = 0,55, etc.

Calcularea compoziției în săruri, în echivalenți-miligram se simplifică considerabil. In cele două probleme precedente, acest calcul ar cere transformarea prealabilă a cantităților procentuale in echivalenți-miligram și apoi retransformarea echivalenților-miligram în procente, ceea ce ar complica calculele.

Raportarea la substanța uscată

142.

SiO_2	55,62%
Al_2O_3	31,45%
Fe_2O_3	0,91%
TiO_2	0,76%
CaO	0,55%
MgO	0,48%
K_2O	2,18%
p. p. c.	8,05%
	100,00%

Conținutul total de substanță uscată in silicat este (100,00 — 3,08) = = 96,92%. De aceea, conținutul procentual al tuturor componenților, raportat la substanța uscată, variază în raportul $\frac{100,00}{96,92}$.

De exemplu, conținutul de SiO_2 este:

$$\frac{53,91 \cdot 100,00}{96,92} = 55,62\% \text{ etc.}$$

143.

MgO	43,06%
CaO	0,39%
SiO_2	0,09%
Fe_2O_3	0,01%
p. p. c.	57,02%
	100,57%

La recalculare, conținutul total de substanță uscată se consideră egal cu $100{,}00-6{,}74=93{,}26\%$.

Dacă se ia ca conținut de substanță uscată $100{,}53-6{,}74=93{,}79\%$, la recalculare, totalul analizei ar fi egal cu exact 100%; aceasta ar denatura însă într-o oarecare măsură rezultatul practic al determinărilor, deoarece în realitate, totalul găsit al analizei este mai mare de 100%. In afară de aceasta, nu avem motive să presupunem că eroarea în sensul măririi totalului analizei este rezultatul unor erori sistematice produse la determinarea fiecărui component. Este posibil ca această eroare să provină dintr-o singură determinare (și este cel mai puțin probabil ca aceasta să fie determinarea H_2O). De aceea, conținutul de substanță uscată trebuie considerat egal cu $100{,}00-6{,}74=93{,}26\%$. După cum se vede din răspuns, în acest caz, totalul analizei a fost și după recalculare mai mare de 100%, deci și exactitatea cu care s-a făcut analiza nu s-a schimbat. In calculele tehnice, se calculează însă în asemenea cazuri uneori suma totală a substanței uscate ca suma tuturor componenților „uscați", care se consideră 100%.

144. *$SiO_2-51{,}13\%$*: **R_2O_3**—*$29{,}72\%$*.

$$\%SiO_2=\frac{0{,}4311\cdot100\cdot100}{0{,}8644\,(100-2{,}45)}=51{,}13\,;$$

$$\%R_2O_3=\frac{0{,}2506\cdot100\cdot100}{0{,}8644\,(100-2{,}45)}=29{,}72.$$

145. *$6{,}36\%$ p. p. c.*

Calculînd conținutul de apă higroscopică în grame, ea trebuie scăzută din pierderea totală în greutate prin calcinare și anume 0,0868 g.

Valoarea pentru p. p. c. găsită în acest fel se va exprima în procente față de greutatea probei cîntărite și se va raporta la substanța uscată:

$$\left(0{,}0868-\frac{1{,}012\cdot2{,}36}{100}\right)\cdot\frac{100}{1{,}012}\cdot\frac{100}{(100-2{,}36)}=6{,}36\%.$$

146. a) *$8{,}27\%$*; b) *$8{,}07\%$*; c) *$10{,}43\%$*.

$$\frac{8{,}27\cdot(100-2{,}36)}{100}=8{,}07\%\,;$$

$$8{,}07+2{,}36=10{,}43\%.$$

147. *$99{,}72\%$* **$CaSO_4\cdot2H_2O$.**

Conținutul de substanță uscată:

$$0{,}9870-0{,}0114=0{,}9756.$$



După greutatea apei de hidratare, se calculează conţinutul de $CaSO_4 \cdot 2H_2O$:

$$\frac{0{,}2036 \cdot CaSO_4 \cdot 2H_2O}{2H_2O} = 0{,}9729.$$

Apoi se calculează conţinutul procentual de $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ în substanţa uscată:

$$\frac{0{,}9729 \cdot 100}{0{,}9756} = 99{,}72\%.$$

148. a) *2,07% apă higroscopică;* b) *3,17%* p. p. c.

149. *1,47%* H_2O:

$$\frac{16{,}09 \cdot 100}{100-x} = 16{,}33$$

unde x este conţinutul de apă higroscopică.

150. *Nu se vor deosebi.*

Pentru fiecare din probe trebuie să se raporteze conţinutul de zinc la substanţa uscată a minereului.

In prima probă:

$$\frac{45{,}30}{100{,}00-1{,}50} \cdot 100 = 45{,}99\%;$$

In a doua probă:

$$\frac{45{,}70}{100{,}00-0{,}67} \cdot 100 = 45{,}97\%.$$

Prin urmare, este unul şi acelaşi minereu, dar în momentul executării analizei, cele două probe conţineau o cantitate diferită de apă higroscopică. Diferenţa de 0,02% absolute sau 0,04% relative se poate neglija.

151. *CaO—52,51%; P_2O_5—44,29%; H_2O—3,20%.*

Conţinutul total de substanţă uscată în proba de mineral uscată în aer:

$$100{,}00-3{,}20 = 96{,}80\%.$$

Conţinutul fiecărui component în proba uscată în aer trebuie să varieze în raportul $\frac{96{,}80}{100{,}00}$, de exemplu conţinutul de CaO este:

$$\frac{54{,}25 \cdot 96{,}80}{100{,}00} = 52{,}51\% \text{ etc.}$$

152. *48,50% CaO; 37,30% MgO; 3,54% $Fe_2O_3 + Al_2O_3$; 8,65% SiO_2; 2,00% CO_2.*

Conţinutul tuturor componenţilor (conţinutul de CO_2 fiind constant) variază în raportul:

$$\frac{98{,}00}{60{,}90}.$$

153. *6,22 cenușe.*

Procedeul I. Conținutul de substanță uscată în primul caz este:

$$100,00-2,88=97,12\%.$$

In cazul al doilea:

$$100,00-4,38=95,62\%.$$

Conținutul procentual de cenușe x este proporțional cu conținutul de substanță uscată:

$$97,12-6,32;$$
$$95,62-x;$$

de unde

$$x=\frac{6,32\cdot 95,62}{97,12}=6,22\%.$$

Procedeul II. a) Se calculează conținutul de cenușe raporta la substanța absolut uscată a cărbunelui:

$$\frac{6,32}{97,12}\cdot 100=6,51\%.$$

b) Mărimea găsită se raportează la un cărbune cu umiditatea 4,38% (analog cu rezolvarea problemei 149):

$$6,51\cdot\frac{95,62}{100}=6,22\%.$$

Procedeul III. Dacă se notează cu x cantitatea suplimentară de umiditate care se adaugă la 100 părți de cărbune cu umiditatea 2,88%, umiditatea variază pînă la 4,38%, atunci:

$$\frac{(2,88+x)\cdot 100}{100+x}=4,38\%;$$

de aci $x=1,57$ și greutatea totală a cărbunelui$=101,57$.

Prin urmare;

$$\%\text{cenușe}=\frac{6,32\cdot 100}{101,57}=6,22\%$$

154. *7,52%.*

Conținutul de substanță uscată in aer din huila umedă este:

$$100,00-6,35=93,65\%.$$

Conținutul de apă higroscopică raportat la cărbunele umed este:

$$\frac{1,25\cdot 94,65}{100}=1,17\%.$$

Umiditatea totală a cărbunelui este egală cu suma umidității exterioare și a apei higroscopice:

$$6,35+1,17=7,52\%.$$

155. *7,86%.*

Conținutul de apă higroscopică trebuie raportat la cărbunele umed:

$$\frac{2,70 \cdot 94,70}{100}=2,56\%.$$

Apoi, conținutul găsit de apă higroscopică trebuie adunat la conținutul de umiditate exterioară.

156. *5,30%.*

(Compară cu datele din problema precedentă).

157. *22,91%.*

Conținutul procentual al apei de hidratare (20,93%) trebuie raportat la o probă de ghips, conținînd 2,50% apă higroscopică:

$$\frac{20,93 \cdot 97,50}{100}=20,41\%,$$

iar rezultatul obținut trebuie să se adune la conținutul procentual de apă higroscopică:

$$20,41+2,50=22,91\%.$$

Analiza indirectă

158. *45,53% $CaCO_3$ și 54,47% $SrCO_3$.*

Fie greutatea $CaCO_3=x$ g, iar greutatea $SrCO_3=y$ g.

Atunci:

$$x+y=0,9380. \qquad (1)$$

Din x g $CaCO_3$ se obține CaO:

$$x \cdot \frac{CaO}{CaCO_3} \text{ g}.$$

Din y g $SrCO_3$ se obține SrO:

$$y \cdot \frac{SrO}{SrCO_3} \text{ g}.$$

Atunci

$$\frac{CaO}{CaCO_3}x+\frac{SrO}{SrCO_3}y=0,5980 \text{ g}. \qquad (2)$$

Rezolvînd ecuațiile (1) și (2), se găsește compoziția amestecului.

159. *47,35%* $CaCO_3$ *și 52,65%* $SrCO_3$.

Se scrie și se rezolvă sistemul de ecuații:

$$x+y=0,7860 \text{ g}; \quad (1)$$

$$x\frac{CaSO_4}{CaCO_3}+y\frac{SrSO_4}{SrCO_3}=1,021 \text{ g}. \quad (2)$$

160. *12,37%* Na_2O și *4,21%* K_2O.

$$x+y=0,1758 \text{ g}. \quad (1)$$

$$x\cdot\frac{AgCl}{NaCl}+y\cdot\frac{AgCl}{KCl}=0,4104 \text{ g}. \quad (2)$$

Rezolvînd ecuațiile (1) și (2) se găsesc cantitățile de NaCl și KCl.

$$NaCl=0,1367 \text{ g}=77,8\%.$$

$$KCl=0,0391 \text{ g}=22,2\%.$$

Apoi aceste procente se exprimă în Na_2O și K_2O.

Această problemă se poate rezolva, folosind o formulă dată în introducerea la acest capitol:

$$y=a+b(g':g), \quad \text{unde} \quad y-\% \text{ NaCl}.$$

Punînd $g'=0,4104$, $g=0,1758$, $a=-363,1$ și $b=188,9$ obținem $y=77,8\%$.

Apoi se raportează la Na_2O și respectiv K_2O și se exprimă în procente față de greutatea probei cîntărite[1]).

161. *8,46* Na^+ *și 12,21%* K^+.

Sarea Seignette reprezintă tartratul dublu de potasiu și sodiu cu compoziția $COOK\cdot(CHOH)_2\cdot COONa\cdot 4H_2O$. După conținutul procentual găsit de Na^+ și K^+ se poate deduce că mostra dată a fost impurificată cu săruri de sodiu: în tartratul dublu pur conținutul de Na^+, (greutatea moleculară a sării este 282,2) este $\frac{23,0}{282,2}\cdot 100=8,15\%$, iar conținutul de K^+ este $\frac{39,1}{282,2}\cdot 100=13,86\%$.

---

[1]) Comparînd această problemă cu problemele 123 și 124, se vede că atunci cînd într-un amestec de două săruri avînd un ion comun se determină direct unul din ionii necomuni (de exemplu într-un amestec de NaCl+KCl se determină Na^+ sau K^+), calculul analizei se face prin diferență; în cazul cînd se determină însă ionul comun (de exemplu, în amestecul dat se determină conținutul de Cl^-), calculul analizei duce la rezolvarea unui sistem de ecuații.

162. *77,54% AgCl și 22,46% AgBr.*

Calculele cu conținuturile procentuale se fac la fel ca și cu cantitățile în greutate. De aceea se scrie:

$$\% \ AgCl = x;$$
$$\% \ AgBr = y.$$

Atunci

$$x + y = 100,00\%; \qquad (1)$$

$$x \frac{Ag}{AgCl} + y \frac{Ag}{AgBr} = 71,26\%. \qquad (2)$$

Rezolvînd sistemul de ecuații se găsește compoziția amestecului.

163. *3,85% Li_2O, 4,75% Na_2O și 6,40% K_2O.*

Conținutul de KCl este:

$$0,0850 \frac{KCl}{K} = 0,1621 \text{ g}.$$

Prin urmare, conținutul de LiCl+NaCl este;

$$0,4800 - 0,1621 = 0,3179 \text{ g}.$$

Apoi se notează LiCl$=x$ și NaCl$=y$;

$$x + y = 0,3179; \qquad (1)$$

$$x \frac{Cl}{LiCl} + y \frac{Cl}{NaCl} + 0,1621 \frac{Cl}{KCl} = 0,3100. \qquad (2)$$

Rezolvînd ecuațiile (1) și (2), se găsește x și y, iar apoi se recalculează conținutul de cloruri la conținutul de oxizi; aceștia se exprimă în procente față de greutatea probei cîntărite.

Introducerea corecțiilor în rezultatele analizei

164. *Rezultatul analizei inițiale trebuie mărit cu 0,13%.*

Pe seama oxidării oxidului feros FeO s-a produs o *creștere* a greutății precipitatului calcinat.

$$\frac{Fe_2O_3 \cdot 1,25}{2\,FeO} - 1,25 = 0,13\%.$$

Pierderea reală prin calcinare (pe seama CO_2) este:

$$7,56 + 0,13 = 7,69\%.$$

165. *Rezultatul analizei inițiale trebuie micșorat cu 0,0011 g.*

Dacă precipitatul inițial („forma de cîntărire") ar reprezenta fluorură de calciu CaF_2 pură, greutatea lui după trecerea în $CaSO_4$ trebuie să fie egală cu:

$$\frac{0{,}0895 \cdot CaSO_4}{CaF_2} = 0{,}1560 \text{ g}.$$

In realitate, greutatea a fost egală cu 0,1520, adică cu 0,0040 g mai mică. Această cantitate de $CaSO_4$ corespunde la $0{,}0040\frac{CaF_2}{CaSO_4} =$ $=0{,}0023$ g fluorură de calciu sau $0{,}0040 \frac{2F}{CaSO_4} = 0{,}0011$ g fluor.

Prin urmare, rezultatul analizei în ceea ce privește conținutul de fluor trebuie micșorat cu 0,0011 g.

166. *25,02% CaO.*

8,00% $CaCO_3$ în proba cîntărită de dolomit ars formează $8{,}00 \frac{CaO}{CaCO_3} = 4{,}48\%$ CaO în precipitatul calcinat. Rezultatul analizei a fost evident mărit cu această cantitate și conținutul real de CaO în dolomitul ars analizat este:

$$29{,}50 - 4{,}48 = 25{,}02\%.$$

167. *Rezultatul analizei va fi mai mic decît valorile reale.*

Dacă în urma coprecipitării în precipitat rămîne 1 mol $Fe_2(SO_4)_3$ prin aceasta se va evita formarea a 3 moli $BaSO_4$. In afară de aceasta, la calcinarea precipitatului, această moleculă de $Fe_2(SO_4)_3$ se descompune și în creuzet rămîne 1 mol Fe_2O_3. In felul acesta, în loc de 3 moli $BaSO_4$ ($3 \cdot 233{,}4 = 700{,}0$) precipitatul va conține 1 mol Fe_2O_3 (159,7), ceea ce va provoca scăderea greutății precipitatului.

168. *Rezultatul analizei va fi mai mic decît valorile reale.*

In loc de 1 mol $BaSO_4$ (greutatea moleculară 233,4) în precipitat se va găsi 1 mol $BaCl_2$ (greutatea moleculară 208,3).

169. *Rezultatul analizei va fi mai mare decît valorile reale.*

La greutatea precipitatului de $BaSO_4$ se adaugă greutatea $Ba(NO_3)_2$ coprecipitat.

170. a) *Rezultatul analizei va fi mai mare decît valorile reale;* b) *nu există eroare;* c) *rezultatul analizei va fi mai mic decît valorile reale.*

La calcinarea precipitatului se produc următoarele modificări ale compoziției substanțelor coprecipitate:

în cazul a) $2Mg(H_2PO_4)_2 \rightarrow 2Mg(PO_3)_2$; $2Mg(PO_3)_2$ cîntăresc mai mult decît $Mg_2P_2O_7$;

în cazul b) $2MgHPO_4 \rightarrow Mg_2P_2O_7$, adică coprecipitarea nu influențează compoziția precipitatului calcinat;

în cazul c) $Mg_3(PO_4)_2$ nu se modifică prin calcinare; $2Mg_3(PO_4)_2$ cîntăresc mai puțin decît $3Mg_2P_2O_7$.

171. + *0,0003* g.

Conținutul de sulf în sulfat (fără introducerea corecției în rezultatul analizei):

$$\frac{0,6095 \cdot S}{BaSO_4} = 0,0837 \text{ g.}$$

Conținutul de sulf în sulfat, după introducerea corecției pentru eventuala reducere a unei părți a precipitatului de $BaSO_4$ pînă la BaS, este:

$$\frac{0,99 \cdot 0,6095 \cdot S}{BaSO_4} + \frac{0,01 \cdot 0,6095 \cdot S}{BaS} = 0,0829 + 0,0011 = 0,0840 \text{ g.}$$

Corecția este egală cu 0,0840 − 0,0837 = +0,0003 g.

172. a) *0,3798* g *Ag*; b) *—0,3%*.

a) Greutatea precipitatului obținut a cărui compoziție s-a considerat corespunzătoare formulei AgCl, a fost, evident, egală cu

$$0,3786 \frac{AgCl}{Ag} = 0,5030 \text{ g.}$$

Conținutul real de AgCl în acest precipitat este:

$$\frac{0,5030 \cdot 99}{100} = 0,4980 \text{ g.}$$

Conținutul efectiv de Ag (metalic) în această cantitate este

$$\frac{0,5030 \cdot 1}{100} = 0,0050 \text{ g.}$$

Conținutul de Ag^+ în 0,4980 g de AgCl:

$$0,4980 \cdot \frac{Ag}{AgCl} = 0,3748 \text{ g.}$$

Prin urmare, conținutul total de argint în proba cîntărită este 0,3748 + 0,0050 = 0,3798 g.

b) Eroarea de determinare este:

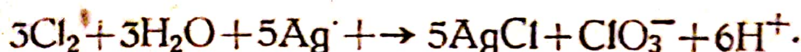
$$\frac{(0,3786 - 0,3798) \cdot 100}{0,3798} = -0,3\%.$$

173. a) *0,1796 Cl* ; b) $+0,6\%$.

a) La descompunerea a 1% din cantitatea totală de AgCl, cantitatea de clor degajat este egală de asemenea cu 1% din cantitatea totală de clor, adică:

$$\frac{0,1786 \cdot 1}{100} = 0,0018 \text{ g.}$$

După ecuația reacției, dată în problemă:



$$3Cl_2 + 3H_2O + 5Ag^{\cdot} + \rightarrow 5AgCl + ClO_3^- + 6H^+.$$

6 atomi Cl' (6 · 35,45) dau 5 moli AgCl (5 · 143,3). De aceea, greutatea precipitatului suplimentar de AgCl format este:

$$0,0018 \cdot \frac{5 \cdot AgCl}{6 \cdot Cl} = 0,0060 \text{ g.}$$

In felul acesta, în locul cantității inițiale de AgCl, egală cu:

$$0,1786 \cdot \frac{AgCl}{Cl} = 0,7220 \text{ g,}$$

greutatea precipitatului ar fi de:

$$0,7220 - 0,0018 + 0,0060 = 0,7262 \text{ g,}$$

și conținutul aparent de clor ar fi de:

$$0,7262 \cdot \frac{Cl}{AgCl} = 0,1796 \text{ g.}$$

Observație. La rezolvarea acestei probleme, putem să nu calculăm cantitatea de AgCl, raționind în modul următor.

Pierderea de clor la descompunere este:

$$\frac{0,1786 \cdot 1}{100} = 0,0018 \text{ g.}$$

Cu aceeași valoare (0,0018 g) ar fi scăzut greutatea întregului precipitat de AgCl, iar aceasta ar fi dat o scădere a cantității calculate de clor cu:

$$0,0018 \cdot \frac{Cl}{AgCl} = 0,0005 \text{ g.}$$

Pe de altă parte, după cum rezultă din ecuația reacției, în locul unui atom de clor ce se degajă, la precipitat se adaugă 5/6 moli AgCl, ceea ce corespunde la 5/6 atomi de clor.

In felul acesta, la precipitat, în locul celor 0,0018 g clor pierdute se adaugă 5/6 din această cantitate, adică $0,0018 \cdot 5/6 = 0,0015$ g clor.

Conținutul aparent de clor în precipitat ar fi deci egal cu $0,1786 - 0,0005 + 0,0015 = 0,1796$ g.

b) Eroarea ar fi:

$$\frac{(0,1796-0,1786)\cdot 100}{0,1786}=+0,6\%^{1)}.$$

174. a) *73,00% J^-*; b) *0,69 Cl^-*.

a) Conținutul de AgCl în precipitatul de AgJ este:

$$\frac{\text{AgCl}}{\text{Cl}}\cdot 0,5=2,02\%.$$

Prin urmare, conținutul procentual real de AgJ în precipitat este:

$$100,00\%-2,02\%=97,98\%.$$

iar conținutul real de J^- în preparat este:

$$74,50\cdot\frac{97,98}{100}=73,00\%.$$

b) Deoarece impuritatea de clor (0,5%) este exprimată în raport cu greutatea precipitatului de AgJ, conținutul procentual de iod – 74,5% trebuie exprimat în AgJ (ceea ce dă cantitatea de AgJ în procente față de greutatea probei cîntărite de substanță);

$$\%\,\text{AgJ}=74,50\cdot\frac{\text{AgJ}}{\text{J}}=137,8.$$

Conținutul de Cl^- în preparat este:

$$\frac{137,8\cdot 0,5}{100}=0,69\%.$$

Calculul formulelor empirice (cele mai simple)

175. *CuCl.*

$$\text{Cu}:\text{Cl}=\frac{64,19}{63,57}:\frac{35,81}{35,46}=1,01:1,01=1:1.$$

176. *Fe_2O_3.*

$$\text{Fe}:\text{O}=\frac{69,94}{55,85}:\frac{30,06}{16,00}=1,25:1,87=2:3.$$

177. a) *MnO_2*; b) *Mn_3O_4*.

(Se rezolvă analog cu problema 176).

---

[1]) In realitate nu tot clorul ce se degajă reacționează cu azotatul de argint, o parte din el se volatilizează astfel incit eroarea de determinare va fi mai mică.

178. *$Mg_2P_2O_7$.*

$$MgO : P_2O_5 = \frac{36,23}{40,32} : \frac{63,77}{142,0} = 0,90 : 0,45 = 2 : 1.$$

Prin urmare, formula substanței analizate este $2MgO \cdot P_2O_5$, adică $Mg_2P_2O_7$.

179. *Fe_3O_4.*

La început trebuie să se exprime Fe_2O_3 în Fe:

$$103,45 \cdot \frac{2Fe}{Fe_2O_3} = 72,36\%.$$

Prin urmare, conținutul total de oxigen este:

$$100,00 - 72,36 = 27,64\%.$$

Apoi se stabilește proporția:

$$Fe : O = \frac{72,36}{55,85} : \frac{27,64}{16,00} = 1,3 : 1,7 = 3 : 4.$$

De aci formula mineralului este Fe_3O_4. Acesta este magnetitul

180. *$H_2O \cdot 2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$.*

$$H_2O : CaO : Al_2O_3 : SiO_2 = \frac{3,04}{18,02} : \frac{18,92}{56,08} : \frac{17,23}{102,0} : \frac{60,81}{60,09} =$$

$$= 0,17 : 0,34 : 0,17 : 1,02 = 1 : 2 : 1 : 6.$$

De aci formula mineralului este $H_2O \cdot 2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$.

Aci nu s-a calculat cea mai simplă formulă a mineralului, ci formula dublă. Formula cea mai simplă a acestui mineral este $HCaAlSi_3O_9$.

181. *$2ZnO \cdot SiO_2$ (sau Zn_2SiO_4).*

La început, trebuie să se exprime Zn în ZnO:

$$ZnO : SiO_2 = \frac{72,9}{81,4} : \frac{100-72,9}{60,1} = 0,90 : 0,45 = 2 : 1.$$

Prin urmare, formula mineralului este $2ZnO \cdot SiO_2$, este minereul de zinc willemit.

182. *Corespunde.*

Deoarece cromitul este un mineral cu compoziția $FeOCr_2O_3$, iar în cursul analizei fierul s-a determinat sub formă de Fe_2O_3, în prealabil trebuie să se exprime Fe_2O_3 în FeO:

$$\frac{35,67 \cdot 2FeO}{Fe_2O_3} = 32,10\% \, FeO.$$

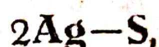
Apoi se găsește raportul dintre FeO și Cr_2O_3 în molecula de mineral analizat:

$$FeO : Cr_2O_3 = \frac{32,1}{71,8} : \frac{67,9}{152,0} = 0,45 : 0,45 = 1 : 1.$$

De aci formula empirică a mineralului este $FeO \cdot Cr_2O_3$, adică el reprezintă cromitul.

183. *Ag_3SbS_3*.

Mineralul dat este un compus din sulfuri, pentrucă Ag și Sb care predomină în el se leagă cu sulful și nu cu oxigenul, ceea ce se vede din următorul calcul:

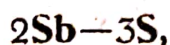


$$2Ag—S,$$

$$55,97\%—x_1,$$

de aci

$$x_1 = \frac{55,97 \cdot S}{2Ag} = 8,31\% \, S;$$



$$2Sb—3S,$$

$$22,02\%—x_2,$$

de aci

$$x_2 = \frac{22,02 \cdot 3S}{2Sb} = 8,70\% \, S,$$

iar în total $8,31 + 8.70 = 17,01\%$ **S**, ceea ce se apropie de conținutul de sulf găsit, (16,90%).

In ceea ce privește oxizii MgO, SiO_2, CaO și CO_2, ei sînt impurități și nu intră în formula mineralului principal.

De aceea, pentru stabilirea formulei empirice a mineralului analizat se calculează relația:

$$Ag : Sb : S = \frac{55,97}{107,9} : \frac{22,02}{121,8} : \frac{16,90}{32,06} = 0,52 : 0,18 : 0,53 = 3 : 1 : 3.$$

De aci formula empirică a mineralului este Ag_3SbS_3. Acesta este minereul roșu pirargirit. De obicei formula mineralului se scrie altfel și anume: $3Ag_2S \cdot Sb_2S_3$[1]).

---

[1]) Aci de fapt ar trebui să se raporteze conținuturile de argint, stibiu și sulf la mineralul principal în compoziția căruia nu intră impurități, (după metoda expusă la pag. 50 și următoarele), dar deoarece mărimile respective ar crește în același raport $\frac{100,0}{94,89}$, unde $94,89 = 55,97 + 22,02 + 16,90$ rapoartele Ag : Sb : S s-ar obține aceleași și de aceea, o astfel de raportare este inutilă.

184. *$CuFeS_2$*.

$$Cu : Fe : S = \frac{31,00}{63,57} : \frac{27,25}{55,85} : \frac{31,20}{32,06} = 0,5 : 0,5 : 1 = 1 : 1 : 2.$$

De aci formula empirică a mineralului principal este $CuFeS_2$ ceea ce corespunde compoziției calcopiritei.

185. *(Zn, Fe) S.*

Impărțind conținuturile procentuale de Zn, Fe și S la greutățile atomice respective se găsesc coeficienții:

$$\text{pentru Zn} \ldots\ldots \frac{61,35}{65,38} = 0,94;$$

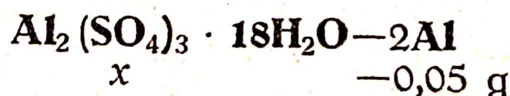
$$\text{pentru Fe} \ldots\ldots \frac{4,40}{55,85} = 0,08;$$

$$\text{pentru S} \ldots\ldots \frac{32,60}{32,06} = 1,02.$$

Suma coeficienților pentru Zn și Fe se găsește față de coeficientul pentru S, în raportul 1 : 1. Aceasta arată că 1 atom de zinc sau de fier (care se substituie izomorf) revine la un atom de sulf, ceea ce se și înseamnă prin simbolul (Zn, Fe) S. Această compoziție corespunde blendei.

Calculul cantității de substanță

186. Aproximativ 0,62 g



$$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O - 2Al$$
$$x \qquad\qquad - 0,05 \text{ g}$$

De unde:

$$x = 0,62 \text{ g}.$$

Dacă pentru analiză s-a luat o cantitate de substanță mai mare, pentru precipitare se ia o parte măsurată (alicotă) din filtrat.

187. *Cel mult 0,35 g.*

188. *0,3—0,5 g.*

189. *Cel mult 0,55 g.*

190. a) *Aproximativ 0,2 g*; b) 1/4.

Pentru ca din soluția obținută după precipitarea Ca^{2+} să se ia o parte care conține o cantitate dată de Mg^{2+}, volumul acestei soluții se aduce la semn într-un balon cotat, de exemplu la 200 ml se iau cu pipeta 50 ml. In această parte a soluției se vor găsi cel mult 100 mg Mg^{2+}.

191 *Cel mult 0,15* mg.

Dacă cantitatea de amestec este egală cu x, ea conține $0{,}30\,x$ Na_2SO_4 și $0{,}70\,x$ K_2SO_4. Din aceste cantități se va obține precipitatul $BaSO_4$ în greutate de:

$$0{,}30x\frac{BaSO_4}{Na_2SO_4}+0{,}70x\frac{BaSO_4}{K_2SO_4}=0{,}2\ \text{g}.$$

De aci

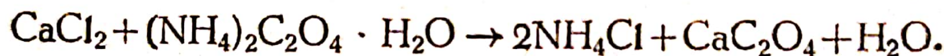
$$x=0{,}15\ \text{g}$$

192. *0,18—0,27* g.

Calculul volumelor de soluții necesare pentru reacții

193. *4,5* ml.

Ecuația reacției de precipitare este:



$$CaCl_2+(NH_4)_2C_2O_4\cdot H_2O\rightarrow 2NH_4Cl+CaC_2O_4+H_2O.$$

Prin urmare, volumul necesar de soluție reprezintă:

$$\frac{0{,}05\cdot(NH_4)_2C_2O_4\cdot H_2O\cdot 100}{Ca\cdot 4}=4{,}5\ \text{ml}.$$

In cazul de față, densitatea soluției de 4% s-a luat în mod convențional egală cu unitatea (sau soluția de 4% a fost preparată în modul arătat la pag. 65).

194. *12,2* ml.

Calculul trebuie efectuat în raport cu $MgCl_2$, și nu cu NH_4Cl.

195. *8,6 ml*

$$\frac{0{,}05\cdot 10\,000}{NaCl}=8{,}6\ \text{ml}$$

unde 10 000 ml este volumul soluției de $AgNO_3$ 0,1 n, necesar pentru a precipita 1 mol NaCl (1 l soluție 0,1 m conține 0,1 val. substanță dizolvată).

196. *83,4* ml

(vezi problema precedentă).

197. *2,5* ml.

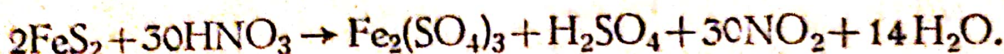
$$\frac{H_2SO_4\cdot 0{,}55\cdot 100}{BaCl_2\cdot 2H_2O\cdot 8{,}77\cdot 1{,}06}=2{,}5\ \text{ml}$$

unde 8,77 este conținutul procentual de H_2SO_4 în acidul sulfuric cu densitatea de 1,060 (vezi la Anexe).

198. *14,8* ml.

Calculul trebuie efectuat în raport cu 9,55 g $CaCO_3$, iar concentrația HCl se găsește din tabelă (vezi la Anexe).

199. *4,1 ml.*



$$2FeS_2 + 30HNO_3 \rightarrow Fe_2(SO_4)_3 + H_2SO_4 + 30NO_2 + 14H_2O.$$

Concentrația HNO_3 trebuie găsită din tabelă. In practică se ia un amestec de acid azotic și acid clorhidric.

Factori

200. $F = \frac{2MgO}{Mg_2P_2O_7} = 0{,}3623.$

Dacă se face calculul fără a folosi factorul rezolvarea s-ar face astfel:

$$\% MgO = \frac{a \cdot 2MgO \cdot 100}{Mg_2P_2O_7 \cdot A}$$

In locul expresiei:

$$\frac{2MgO}{Mg_2P_2O_7}$$

in textul problemei se dă valoarea numerică 0,3623. Aaest factor arată că 1 g $Mg_2P_2O_7$ conține 0,3623 MgO.

201. $F = \frac{3MnO}{Mn_3O_4} = 0{,}9301.$

Totuși, aci nu are sens să se ia factorul cu patru zecimale, deoarece aceasta ar însemna că analiza presupune și cere o exactitate de 1 : 9301 = 10^{-4}, adică 0,01%, ceea ce este firește nerealizabil. De aceea în OST este dat factorul 0,93 (=0,930), pentru care se presupune o exactitate de 1 : 1000, adică 0,1%, ceea ce este absolut suficient pentru analizele practice.

202. *1,1114 este factorul de transformare a conținutului procentual de FeO în conținutul de Fe_2O_3:*

$$F = \frac{Fe_2O_3}{2FeO} = 1{,}1114.$$

203. *27,83 este un factor care exprimă conținutul procentual de fosfor în precipitatul de $Mg_2P_2O_7$; este factorul exprimat în procente:*

$$F = \frac{2P \cdot 100}{Mg_2P_2O_7} = 27{,}83\%,$$

(sub formă de raport, acest factor este egal cu 0,2783).

204. *Aceştia sînt factorii pentru fierul metalic în oxid feric şi oxidul de aluminiu în aluminiu metalic.*

$$F_1 = \frac{Fe_2O_3}{2Fe} = 1{,}4297;$$

$$F_2 = \frac{2Al}{Al_2O_3} = 0{,}5292.$$

205. *Factorul 0,58 reprezintă media aritmetică a factorilor* pentru *NaCl în Na_2O şi KCl în K_2O*

$$F = \frac{F_1 + F_2}{2} = \frac{0{,}53 + 0{,}63}{2} = 0{,}58.$$

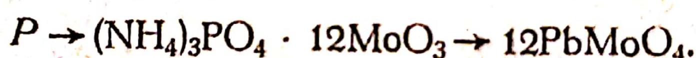
Teoretic el este valabil pentru cazul cînd ambele cloruri se obţin în cantităţi egale.

Factorul 0,58 este calculat cu două zecimale.

206. *0,9666.*

207. *0,00703.*

Schema determinării este:



$$P \rightarrow (NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \rightarrow 12PbMoO_4.$$

Prin urmare, factorul de transformare este:

$$F = \frac{P}{12PbMoO_4} = 0{,}00703.$$

208. *0,4029.*

$$F = \frac{S}{CuO} = 0{,}4029.$$

209. *0,0071% şi 0,0027%.*

La determinarea a 1 g calciu sub formă de CaO, precipitatul („forma de cîntărire") trebuie să cîntărească $\frac{1}{0{,}7147} = 1{,}399$ g iar la determinarea sub formă de $CaC_2O_4 \cdot H_2O$: $\frac{1}{0{,}2743} = 3{,}646$ g.

Erorile relative la cîntărirea precipitatelor vor fi:

în primul caz:

$$\frac{\pm 0{,}0001 \cdot 100}{1{,}399} = \pm 0{,}0071\%;$$

în al doilea caz:

$$\frac{\pm 0{,}0001 \cdot 100}{3{,}646} = \pm 0{,}0027\%.$$

De aci se poate trage concluzia că, toate celelalte condiţii fiind egale, determinarea calciului sub formă de $CaC_2O_4 \cdot H_2O$ (în care factorul este mai mic) este mai exactă, deoarece eroarea relativă a cîntăririi este în acest caz mai mică.

210. *0,1608.*

In practică, la această analiză se foloseşte şi factorul empiric 0,1603, (vezi introducerea la acest capitol, pag. 71).

211. *0,08125.*

Factorul empric este 0,08094.

212. *0,4005.*

Factorul empiric este 0,39993.

213. *0,2409; diferenţa 0,4%.*

214. 1) *0,5291*; 2) *0,7918*; 3) *1,570*; 4) *0,5603*; 5) *1,785*; 6) *1,844*; 7) *0,8998*; 8) *0,7638* *(aici se foloseşte factorul empiric 0,7614)*; 9) *1,507*; 10) *1,338*; 11) *0,05281*; 12) *0,4029*; 13) *0,8352*; 14) *1,197*; 15) *0,1848*; *(aci se foloseşte factorul empiric 0,1839)*; 16) *7,163*; *(H_2O se determină după pierderile de calcinare).*

Cantităţi de substanţă egale cu factorul

215. 0,699 g[1].)

Proba cîntărită este numeric egală (în g) cu factorul la această determinare:

$$x = F = \frac{2Fe}{Fe_2O_3} = 0{,}699.$$

Verificarea rezolvării.

Fie *a* greutatea precipitatului calcinat de Fe_2O_3. Atunci conţinutul de fier în precipitat va fi $\frac{a \cdot 2Fe}{Fe_2O_3}$.

Deoarece s-a luat o probă cîntărită egală cu 0,699 g $= \frac{2Fe}{Fe_2O_3}$ conţinutul procentual de fier este:

$$a \cdot \frac{2Fe \cdot Fe_2O_3}{Fe_2O_3 \cdot 2Fe} \cdot 100 = a \cdot 100$$

216. *0,362* g.

$$x = F = \frac{2MgO}{Mg_2P_2O_7} = 0{,}362.$$

[1]) Aci şi în exemplele ce urmează în acest capitol se va lua practic o probă cîntărită cu o exactitate pînă la 1 mg (0,001 g).

217. *0,967* g.

$$x=F=\frac{2Fe_3O_4}{3Fe_2O_3}=0,967.$$

218. *0,495* g.

In cazul de față, greutatea precipitatului de AgCl se înmulțește cu 50, adică cu $\frac{100}{2}$. Prin urmare, cantitatea de substanță corespunzătoare factorului va trebui să fie egală cu dublul factorului la această determinare:

$$x=F\cdot 2=\frac{Cl}{AgCl}\cdot 2=0,495.$$

219. *0,394* g.

In cazul de față, greutatea precipitatului de SnO_2 se înmulțește cu 200, adică cu 100·2, și deci cantitatea de substanță corespunzătoare factorului trebuie să fie egală cu jumătatea factorului la această determinare:

$$x=\frac{F}{2}=\frac{Sn}{SnO_2\cdot 2}=0,394.$$

220. *36,94%*.

Cantitatea de substanță $=2F=2\frac{Sn}{SnO_2}$;

$$\%Sn=\frac{0,7389\cdot Sn\cdot 100}{SnO_2\cdot \text{greut.prob.}}=\frac{0,7389\cdot 100}{2}=36,94$$

221. *21,04%*.

$$\%Cl=0,1052\cdot 2\cdot 100=21,04.$$

3. SOLUBILITATEA PRECIPITATELOR

222. *4,8 · 10⁻⁹*.

Grame $CaCO_3$ în 1 l soluție trebuie împărțit la greutatea moleculară a $CaCO_3$:

$$\frac{6,93\cdot 10^{-2}}{CaCO_3}=6,93\cdot 10^{-4}\ \text{mol-g}\ CaCO_3/l.$$

$CaCO_3$ se găsește în soluție sub formă de ioni. Concentrația Ca^{2+} (ioni-g/l) este egală cu concentrația CO_3^{2-} și egală cu concentrația $CaCO_3$ ($6,93\cdot 10^{-4}$ mol-g/l).

$$PS_{CaCO_3}=6,93\cdot 10^{-4}\cdot 6,93\cdot 10^{-4}=4,8\cdot 10^{-9}.$$

223. *0,8* mg.

$BaCrO_4$ se disociază în ioni Ba^{2+} şi CrO_4^{2-} şi în acest caz, produsul concentraţiilor $[Ba^{2+}] \cdot [CrO_4^{2-}] = 2,4 \cdot 10^{-10}$. Dacă se notează concentraţia $[Ba^{2+}]$ cu x, atunci $[CrO_4^{2-}]$ va fi de asemenea egală cu x. Atunci:

$$x^2 = 2,4 \cdot 10^{-10},$$

deci,

$$x = \sqrt{2,4 \cdot 10^{-10}} = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol·g/l},$$

sau, în urma înmulţirii cu greutatea moleculară a $BaCrO_4$:

$$x = 1,6 \cdot 10^{-5} \cdot \mathbf{BaCrO_4} = 4,05 \cdot 10^{-3} \text{ g/l sau 0,8 mg la 200 ml.}$$

224. $2 \cdot 10^{-10}$.

225. a) $2,8 \cdot 10^{-2}$ g/l; b) $7,7 \cdot 10^{-2}$ g/l; c) $2,1 \cdot 10^{-3}$ g/l; d) $8,8 \cdot 10^{-5}$ g/l.

226. $8,2 \cdot 10^{-3}$ g/l.

227. a) $2,7 \cdot 10^{-4}$ g/ml; b) $3,3 \cdot 10^{-4}$ g/ml.

a) Concentraţia ionilor Pb^{2+} în soluţie (x mol/l) este de două ori mai mică decît concentraţia ionilor J^- ($2x$ mol/l).

$$PS_{PbJ_2} = [Pb^{2+}] \cdot [J^-]^2 = x \cdot (2x)^2 = 4x^3 = 8,7 \cdot 10^{-9},$$

de aci

$$x = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l.}$$

sau la 1 ml;

$$\frac{1,3 \cdot 10^{-3} \cdot Pb^{2+}}{1000} = 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ g } \mathbf{Pb^{2+}};$$

$$\frac{1,3 \cdot 10^{-3} \cdot J \cdot 2}{1000} = 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ g } J^-/\text{ml}.$$

228. $1,78 \cdot 10^{-9}$.

229. *186* l.

230. $2,0 \cdot 10^{-18}$.

Fiecare moleculă de Ag_3PO_4 se disociază, prin dizolvare, în 3 ioni Ag^+ şi 1 ion PO_4^{3-}. Dacă concentraţia soluţiei saturate de Ag_3PO_4 este egală cu a mol/l, atunci $[Ag^+] = 3a$ şi $[PO_4^{3-}] = a$; deci:

$$PS_{Ag_3PO_4} = [Ag^+]^3 \cdot [PO_4^{3-}] = (3a)^3 \cdot a = 27a^4.$$

După condițiile problemei, concentrația Ag_3PO_4 este $6,9 \cdot 10^{-3}$g/l, sau

$$\frac{6,9 \cdot 10^{-3}}{Ag_3PO_4} = 1,65 \cdot 10^{-5} \text{mol/l}, \quad PS_{Ag_3PO_4} = 27\,(1,65 \cdot 10^{-5})^4 = 2,0 \cdot 10^{-18}.$$

231. *7,0 · 10⁻⁴* g.

$$[Ag^+]_{AgCl} - [Ag^+]_{AgBr} = \frac{\sqrt{1,0 \cdot 10^{-10}} \cdot 400 \cdot Ag}{1000} - \frac{\sqrt{4,0 \cdot 10^{-13}} \cdot 400 \cdot Ag}{1000} =$$

$$= \frac{400 \cdot Ag}{1000}\left(\sqrt{1,0 \cdot 10^{-10}} - \sqrt{4,0 \cdot 10^{-13}}\right) = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ g}.$$

232. *3,76. Nu se poate.*

Acest lucru se datorește solubilității considerabile a Ag_2SO_4. Pentru saturarea soluției, deci pentru atingerea PS, sînt necesare aproximativ 6 g din această sare la litru.

233. *Precipitatul se va forma.*

După ce se adaugă la 10 ml soluție de $AgNO_3$ 0,01 m, o cantitate egală de NaCl, molaritatea soluției, deci și concentrația ionilor Ag^+ și a ionilor Cl^- se va reduce la jumătate. Produsul concentrațiilor ionilor Ag^+ și Cl^- va fi:

$$0,005 \cdot 0,005 = 2,5 \cdot 10^{-5}.$$

ceea ce este mult mai mare decît $PS_{AgCl}(1 \cdot 10^{-10})$.

234. *Nu se va forma precipitatul.*

Mersul rezolvării este același, ca și la problema 233. La amestecarea unor volume egale de soluții 0,00001m de $AgNO_3$ și HCl, concentrațiile ionilor Ag^+ și Cl^- au scăzut de două ori fiind egale cu $0,000005 = 5 \cdot 10^{-6}$. Produsul concentrațiilor ionilor Ag^+ și Cl^- va fi: $[Ag^+] \cdot [Cl^-] = 0,000005 \cdot 0,000005 = 2,5 \cdot 10^{-11}$, adică mai mic decît PS_{AgCl}.

235. a) *$7,5 \cdot 10^{-7}$* mol-g/l; b) *$2,6 \cdot 10^{-29}$*.

236. *$1,1 \cdot 10^{-4}$* g.

Dacă apa de spălare ar fi saturată cu cromat de bariu în proporție de 100%, am avea

$$S_{BaCrO_4} = \sqrt{PS_{BaCrO_4}} = \sqrt{1,6 \cdot 10^{-10}} \simeq 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}.$$

Dat fiind că apa de spălare este saturată cu cromat de bariu 50% şi volumul ei este egal cu 120 ml, pierderea de precipitat este:

$$1{,}3 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}5 \frac{120}{1000} = 8 \cdot 10^{-7} \text{ mol-g.}$$

ceea ce corespunde la $8 \cdot 10^{-7}$ ion-g Ba^{2+} sau

$$8 \cdot 10^{-7} \cdot \mathbf{Ba} = 1{,}1 \cdot 10^{-4} \text{ g } Ba^{\cdot\cdot}.$$

237. I. a) *$1{,}48 \cdot 10^{-6}$* n; *$7{,}4 \cdot 10^{-7}$* m; b) *$1{,}23 \cdot 10^{-4}$* n; *$1{,}23 \cdot 10^{-4}$* m; c) *$4{,}6 \cdot 10^{-5}$* n; *$2{,}3 \cdot 10^{-5}$* m; d) *$5{,}85 \cdot 10^{-11}$* n; *$1{,}95 \cdot 10^{-11}$* m.

II. a) *$6{,}87 \cdot 10^{-2}$* mg/l; b) *15,4* mg/l; c) *$2{,}06 \cdot 10^{-3}$* mg/l; d) *$2{,}03 \cdot 10^{-6}$* mg/l.

238. *$2{,}5 \cdot 10^{-13}$*.

239. a) *$3{,}6 \cdot 10^{-8}$* mol-g/l; b) *de 1170 ori.*

a) Solubilitatea CaC_2O_4 în soluţia de $(NH_4)_2C_2O_4$ 0,05 m poate fi calculată în modul următor.

Fie x mol/l mărimea acestei solubilităţi. Concentraţia ionilor Ca^{2+} în soluţie este de asemenea egală cu x ioni-g/l.

Concentraţia ionilor $C_2O_4^{2-}$ se va compune din concentraţia ionilor $C_2O_4^{2-}$ în $(NH_4)_2C_2O_4$, egală cu 0,05 ioni-g/l, şi concentraţia ionilor $C_2O_4^{2-}$ din precipitatul dizolvat de CaC_2O_4, de asemenea egală cu x. In comparaţie cu 0,05 g, ultima mărime este mică şi de aceea ea poate fi neglijată, considerîndu-se că: $[C_2O_4^{2-}] = 0{,}05$ ioni-g/l.

Produsul concentraţiilor ionilor trebuie să fie egal cu produsul de solubilitate al CaC_2O_4; de aceea se poate scrie:

$$0{,}05 \cdot x = PS_{CaC_2O_4} = 1{,}78 \cdot 10^{-9},$$

de aci:

$$x = 3{,}6 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l.}$$

ceea ce corespunde solubilităţii CaC_2O_4 la 1 l soluţie saturată, în prezenţa $(NH_4)_2C_2O_4$.

b) Comparînd valoarea $3{,}6 \cdot 10^{-8}$ cu valoarea $4{,}2 \cdot 10^{-5}$ (solubilitatea în apă pură), calculată la fel ca în problema 223, se vede că solubilitatea a scăzut de:

$$\frac{\sqrt{1{,}78 \cdot 10^{-9}}}{3{,}6 \cdot 10^{-8}} = \frac{4{,}2 \cdot 10^{-5}}{3{,}6 \cdot 10^{-8}} = 1170 \text{ ori.}$$

240. *De 8000 ori.*

(Se rezolvă analog cu problema 239).

241. $2 \cdot 10^{-6}$ g.

242. *Precipitatul nu se formează.*

Concentraţiile molare ale ionilor Sr^{2+} şi SO_4^{2-}, după amestecarea soluţiilor, sînt:

$$\frac{0{,}001}{2 \cdot 2} = 2{,}5 \cdot 10^{-4}.$$

iar produsul concentraţiilor acestor ioni în soluţie este egal cu $(2{,}5 \cdot 10^{-4})^2 = 6{,}3 \cdot 10^{-8}$, ceea ce este mai mic decît PS_{SrSO_4}, şi deci nu se formează un precipitat.

243. *De 3000 ori.*

(Se rezolvă analog cu problema 239).

244. $2{,}6 \cdot 10^{-8}$ ioni-g/l.

$$[Ag^+] \cdot [Cl^-] = 1{,}56 \cdot 10^{-10};$$

$$[Ag^+] = \frac{1{,}56 \cdot 10^{-10}}{Cl'} = \frac{1{,}56 \cdot 10^{-10}}{6 \cdot 10^{-3}} = 2{,}6 \cdot 10^{-8} \text{ ioni-g/l.}$$

245. $> 7{,}3 \cdot 10^{-13}$ ioni-g/l.

Fie x concentraţia OH^-; după datele problemei, concentraţia Fe^{3+} este egală cu 0,1 ioni-g/l.

Pentru ca să se depună un precipitat de $Fe(OH)_3$, este necesar ca produsul concentraţiilor $[Fe^{3+}] \cdot [OH^-]^3$ să întreacă $PS_{Fe(OH)_3}$ $(3{,}8 \cdot 10^{-38})$.

$$[Fe^{3+}] \cdot [OH^-]^3 > PS_{Fe(OH)_3}$$

sau

$$0{,}1 \cdot x^3 > 3{,}8 \cdot 10^{-38}; \quad x > \sqrt[3]{3{,}8 \cdot 10^{-37}};$$

$$x > 7{,}3 \cdot 10^{-13} \text{ ioni-g/l.}$$

246. $> 7{,}1 \cdot 10^{-6}$ ioni-g/l.

(Se rezolvă analog cu problema 245).

247. *Precipitatul se va depune.*

Precipitatul de $Mg(OH)_2$ se va depune în cazul cînd produsul concentraţiilor $[Mg^{2+}] \cdot [OH^-]^2$ va fi mai mare decît $PS_{Mg(OH)_2}$. Concentraţia OH^- se determină, plecînd de la constanta de disociere a NH_4OH şi anume:

$$\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_4OH]} = K = 1{,}8 \cdot 10^{-5}.$$

Fie x concentrația OH^-. Concentrația soluției inițiale de NH_4OH este egală cu 0,2 m, conform datelor problemei, dar deoarece la amestecarea soluțiilor volumul s-a dublat, avem $[NH_4OH]=0,1$ m. Concentrația NH_4^+ este egală cu 0,2 ioni-g/l; prin urmare:

$$\frac{0,2 \cdot x}{0,1} = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

de aci:

$$x = 9 \cdot 10^{-6} \text{ ioni-g/l.}$$

Concentrația Mg^{2+} (la fel ca și concentrația NH_4OH) este $^1/_2 \cdot 0,2 = 0,1$ m. La această concentrație a ionilor, precipitatul de $Mg(OH)_2$ se poate depune la o concentrație de OH^- mai mare de $7,1 \cdot 10^{-6}$ (vezi problema 245). Valoarea găsită $9 \cdot 10^{-6}$ întrece această mărime și deci precipitatul se va depune.

248. a) $4,48 \cdot 10^{-5}$ ioni-g; b) $5,36 \cdot 10^{-4}$ g.

In această problemă este arătat cazul cînd doi ioni formează cu un al treilea două săruri puțin solubile AgCl și Ag_2CrO_4, adică un caz de precipitare fracționată. Din produsul de solubilitate al acestor săruri rezultă că:

$$S_{AgCl} = \sqrt{1,56 \cdot 10^{-10}} = 1,23 \cdot 10^{-5} \text{ ioni-g/l}$$

este mai mic decît:

$$P_{Ag_2CrO_4} = \sqrt[3]{\frac{4,05}{4} \cdot 10^{-12}} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ ioni-g/l.}$$

De aceea, într-o asemenea soluție, la început va precipita numai ionul clor, pînă cînd concentrația ionilor în soluție va satisface următoarele două ecuații:

$$[Ag^+] \cdot [Cl^-] = PS_{AgCl}; \quad [Ag^+]^2 \cdot [CrO_4^{2-}] = PS_{Ag_2CrO_4}.$$

Din cele două ecuații avem:

$$[Ag^+] = \frac{PS_{AgCl}}{[Cl^-]} = \sqrt{\frac{PS_{Ag_2CrO_4}}{[CrO_4^{2-}]}}$$

de aci [1])

---

[1]) Trebuie să ne amintim că atunci cînd două săruri, care în prezența a doi ioni formează cu un al treilea combinații puțin solubile, se găsesc în fază solidă, raportul concentrațiilor dintre anionii din soluție la stabilirea echilibrului va fi egală cu raportul dintre produsele de solubilitate corespunzătoare (pentru ionii polivalenți trebuie să se ia rădăcinile respective).

$$\frac{[Cl^-]}{\sqrt{[CrO_4^{2-}]}} = \frac{PS_{AgCl}}{\sqrt{PS_{Ag_2CrO_4}}} = \frac{1,56 \cdot 10^{-10}}{4,05 \cdot 10^{-12}} = 1,6 \cdot 10^{-4}.$$

Prin urmare, la $C_{CrO_4^{2-}}$, egală cu 0,1, după datele problemei avem:

$$\sqrt{CrO_4^{2-}} = \sqrt{0,1} = 3,2 \cdot 10^{-1}.$$

De aceea:

$$\frac{Cl^-}{\sqrt{[CrO_4^{2-}]}} = \frac{Cl^-}{3,2 \cdot 10^{-1}} = 1,6 \cdot 10^{-4};$$

de unde

a) $[Cl^-] = 1,6 \cdot 10^{-4} \cdot 3,2 \cdot 10^{-1} = 5,1 \cdot 10^{-5}$ ioni-g/l

sau

b) $5,1 \cdot 10^{-5} \cdot 35,5 = 1,83 \cdot 10^{-3}$ g/l.

249. *$PbCrO_4$.*

In primul rînd va precipita sarea al cărei PS va fi atins la cea mai mică concentrație a CrO_4^{2-}.

Din datele problemei avem:

$$[Ag^+] = \frac{0,02}{Ag^+} = 1,9 \cdot 10^{-4} \text{ ioni-g/l}$$

$$[Pb^{2+}] = \frac{0,02}{Pb} = 9,6 \cdot 10^{-5} \text{ ioni-g/l}.$$

Concentrația cea mai mică a ionului CrO_4^{2-}, necesară pentru atingerea PS al fiecăreia din săruri, poate fi calculată în modul următor:

$$[Ag^+]^2 \cdot [CrO_4^{2-}] = PS_{Ag_2CrO_4};$$

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{4,05 \cdot 10^{-12}}{(2 \cdot 1,9 \cdot 10^{-4})^2} = 0,7 \cdot 10^{-4} \text{ ioni-g/l}$$

$$[Pb^+][CrO_4^{2-}] = PS_{PbCrO_4}; \quad [CrO_4^{2-}] = \frac{1,8 \cdot 10^{-14}}{9,6 \cdot 10^{-5}} = 2,0 \cdot 10^{-10} \text{ ioni-g/l}.$$

Concentrația CrO_4^{2-} necesară pentru precipitarea ionului Pb^{2+} va fi mai mică de aceea PS_{PbCrO_4} va fi atins mai înainte și deci $PbCrO_4$ va precipita primul.

250. *Ag_3PO_4.*

Fie x solubilitatea Ag_3PO_4 și atunci:

$$PS_{Ag_3PO_4} = [Ag^+]^3 [PO_4^{3-}] = (3x)^3 \cdot x = 1,8 \cdot 10^{-18};$$

$$x = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol-g/l}.$$

In mod analog, fie x solubilitatea Ag_2CrO_4 și atunci:

$$PS_{Ag_2CrO_4} = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}] = (2y)^2 \cdot y = 4,05 \cdot 10^{-12}$$
$$y = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l.}$$

Comparînd solubilitățile Ag_3PO_4 și Ag_2CrO_4 se vede că prima este mai mică decît a doua, și deci Ag_3PO_4 va da o concentrație mai mică de Ag^+ în soluția saturată.

251. a) *0,0009* g; b) *0,1425* g; c) *0,6%*.

După calculul stoechiometric, în precipitat trebuie să fie AgCl în cantitate de:

$$\frac{0,1 \cdot \mathbf{AgCl} \cdot 10}{1000} = 0,1434 \text{ g.}$$

a) Deoarece în soluție nu există nici exces de Ag^+, nici exces de Cl^-, solubilitatea **AgCl**, conform $\mathbf{PS}_{AgCl}$ $(1,56 \cdot 10^{-10})$, este egală cu $\sqrt{1,56 \cdot 10^{-10}}$. Prin urmare, în soluție au rămas:

$$\frac{\sqrt{1,56 \cdot 10^{-10}} \cdot \mathbf{AgCl} \cdot 500}{1000} = 0,0009 \text{ g AgCl.}$$

b) In precipitat vor fi:

$$0,1434 - 0,0009 = 0,1425 \text{ g AgCl.}$$

c) Cantitatea de AgCl rămasă în soluție reprezintă în procente:

$$\frac{0,0009 \cdot 100}{0,1434} = 0,6\%.$$

252. a) *$2,2 \cdot 10^{-5}$* g; b) *de 40 ori*.

a) In precipitat sînt 0,1427 g AgCl (vezi problema 251). Excesul ionilor de clor reprezintă:

$$\frac{(15-10) \cdot 0,1}{1000} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ echivalenți-gram.}$$

Prin urmare, în soluție vor rămîne:

$$\frac{1,56 \cdot 10^{-10} \cdot \mathbf{AgCl} \cdot 500}{5 \cdot 10^{-4} \cdot 1000} = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ g.}$$

b) Solubilitatea va scădea de $\frac{0,0009}{2,2 \cdot 10^{-5}} = 40$ ori.

253. *$1,42 \cdot 10^{-7}$* g.

Fie x concentrația căutată de Ca^{2+}. După datele problemei, concentrația $C_2O_4^{2-}$ este egală cu 0,1 mol/l. Produsul concentrațiilor acestor ioni trebuie să fie egal cu $PS_{CaC_2O_4}$ $(1,78 \cdot 10^{-9}$ la 18°C), deci:

$$0,1x = PS_{CaC_2O_4} = 1,78 \cdot 10^{-9},$$

de unde

$$x = 1{,}78 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}.$$

sau (în grame la 200 ml soluție):

$$\frac{1{,}78 \cdot 10^{-8} \cdot Ca \cdot 200}{1000} = 1{,}42 \cdot 10^{-7} \text{ g}.$$

254. a) *0,6* mg; b) *0,0012* mg.

a) $2{,}5 \cdot 10^{-6} \cdot \mathbf{BaSO_4} = 5{,}8 \cdot 10^{-4}$ g.

b) $5{,}5 \cdot 10^{-9} \cdot \mathbf{BaSO_4} = 1{,}28 \cdot 10^{-6}$ g, adică de 500 ori mai puțin decît în apă pură (dacă nu se ține seama de coeficientul de activitate al ionilor, solubilitatea $BaSO_4$ în soluția de $(NH_4)_2SO_4$ ar fi egală cu $5 \cdot 10^{-10} \cdot BaSO_4$, adică tăria ionică a soluțiilor mărește solubilitatea $BaSO_4$ de 10 ori).

255. $0{,}22 \cdot 10^{-6}$ g.

Concentrația $C_2O_4^{2-}$ este egală cu concetrația $(NH_4)_2C_2O_4$ în lichidul de spălare și reprezintă:

$$\frac{1 \cdot 1000}{100 \cdot (NH_4)_2C_2O_4} = 0{,}08 \text{ ioni-g/l}.$$

Fie x concentrația ionilor Ca^{2+} care trec din precipitat în lichidul de spălare. Produsul concentrațiilor ionilor Ca^{2+} și $C_2O_4^{2-}$ trebuie să fie egal cu $PS_{CaC_2O_4}$ adică:

$$x \cdot 0{,}08 = PS_{CaC_2O_4} = 1{,}78 \cdot 10^{-9},$$

de unde

$$x = 0{,}22 \cdot 10^{-7} \text{ ioni-g/l}.$$

sau (în grame) la 250 ml lichid de spălare se vor găsi:

$$\frac{0{,}22 \cdot 10^{-7} \cdot 250 \cdot Ca^{2+}}{1000} = 0{,}22 \cdot 10^{-6} \text{ g } Ca^{2+}.$$

256. a) *Se formează.* b) *Echilibrul se stabilește atunci cînd* $[C_2O_4^{2-}]$ *va fi de 1500 ori mai mare decît* $[SO_4^{2-}]$.

Această problemă și rezolvarea ei constitue un exemplu care arată condițiile în care se poate transforma o sare greu solubilă în alta. Dacă:

$$[Ba^{2+}][\mathbf{SO_4^{2-}}] > PS_{BaSO_4} \quad \text{sau} \quad [Ba^{2+}] > \frac{PS_{BaSO_4}}{[\mathbf{SO_4^{2-}}]}$$

atunci dintr-o astfel de soluție se formează un precipitat de $BaSO_4$. Concentrația ionilor Ba^{2+} este determinată de solubilitatea BaC_2O_4 și este egală cu:

$$[Ba^{2+}] = \frac{PS_{BaC_2O_4}}{[C_2O_4^{2-}]}.$$

In felul acesta, trecerea din BaC_2O_4 în $BaSO_4$ este posibilă dacă

$$\frac{PS_{BaC_2O_4}}{[C_2O_4^{2-}]} > \frac{PS_{BaSO_4}}{[SO_4^{2-}]} \quad \text{sau} \quad \frac{[SO_4^{2-}]}{[C_2O_4^{2-}]} > \frac{PS_{BaSO_4}}{PS_{BaC_2O_4}}$$

adică cu condiția ca:

$$\frac{[SO_4^{2-}]}{[C_2O_4^{2-}]} > \frac{1,1 \cdot 10^{-10}}{1,62 \cdot 10^{-7}} \quad \text{sau} \quad \frac{[SO_4^{2-}]}{[C_2O_5^{2-}]} > 0,68 \cdot 10^{-3}.$$

Prin urmare, pentru transformarea precipitatului de BaC_2O_4 în $BaSO_4$ este necesar ca $[SO_4^{2-}]$ să fie mai mic decît $C_2O_4^{2-}$ de $1 : 0,68 \cdot 10^{-3}$ ori, adică aproximativ de 1500 ori.

Intr-o soluție saturată cu BaC_2O_4 și $BaSO_4$, echilibrul se stabilește atunci cînd $[C_2O_4^{2-}]$ va fi de 1500 ori mai mare decît $[SO_4^{2-}]$.

257. a) *0,00180* g/l; b) *0,00135* g/l.

1) Dat fiind că în soluția de AgCl, concentrația Ag^+ este egală cu concentrația Cl^-, solubilitatea AgCl (concentrația din soluția saturată, în mol/l) pentru $f=1$ poate fi calculată, *în primă aproximație* după ecuația:

$$S_{AgCl} = \sqrt{PS_{AgCl}} = \sqrt{1,56 \cdot 10^{-10}} = 1,25 \cdot 10^{-5} = [Ag^+] = [Cl^-].$$

Cu ajutorul tăriei ionice se calculează coeficienții de activitate.

2. Tăria ionică a soluției este:

$$\mu = \frac{1,25 \cdot 10^{-5} \cdot 1^2 + 1,25 \cdot 10^{-5} \cdot 1^2}{2} = 1,25 \cdot 10^{-5}.$$

3. Coeficientul de activitate al Ag^+ se determină după formula simplificată:

$$\log f = -0,5 \cdot Z^2 \sqrt{\mu}.$$

In cazul de față:

$$\log f_{Ag^+} = -0,5 \cdot 1^2 \cdot \sqrt{1,25 \cdot 10^{-5}} = -0,00175 = \bar{1},9983,$$

de aci $f_{Ag^+} = 0,996$.

4. Dat fiind că ambii ioni au aceeași valență, avem:

$$f_{Ag^+} = f_{Cl^-}.$$

5. $PS_{AgCl} = [Ag^+] \cdot f_{Ag^+} [Cl^-] \cdot f_{Cl^-} = 1,56 \cdot 10^{-10}$,

$$\text{de aci } S_{AgCl} = \frac{\sqrt{1,56 \cdot 10^{-10}}}{(0,996)^2} = 1,255 \cdot 10^{-5} \text{ mol-g/l.}$$

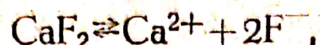
sau

a) $S_{AgCl} = 1,255 \cdot 10^{-5} \cdot \mathbf{AgCl} = 0,00180$ g/l;

b) $[Ag^+] = 1,255 \cdot 10^{-5} \cdot \mathbf{Ag^+} = 0,00135$ g/l.

258. a) *0,0190* g/l; b) *0,0098* g/l; c) *0,0093* g/l.

CaF_2 se disociază după ecuația:



$$CaF_2 \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2F^-,$$

deci: $[Ca^{2+}] f_{Ca^{2+}} \cdot [F^-]^2 \cdot f^2_{F^-} = PS_{CaF_2}$.

Analog cu problema precedentă, se calculează mai întîi solubilitatea în primă aproximație, pentru $f_{Ca^{2+}}$ și f_{F^-} egali cu 1;

$$S_{CaF_2} = \sqrt[3]{\frac{PS_{CaF_2}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{3{,}4 \cdot 10^{-11}}{4}} = 2{,}05 \cdot 10^{-4} \text{ mol·g/l};$$

$$[Ca^{2+}] = 2{,}05 \cdot 10^{-4} \text{ ioni·g/l};$$

$$[F^-] = 2 \cdot 2{,}05 \cdot 10^{-4} = 4{,}10 \cdot 10^{-4} \text{ ioni·g/l}.$$

După tăria ionică se calculează coeficientul de activitate.

Tăria ionică a soluției este:

$$\mu = \frac{2{,}05 \cdot 10^{-4} \cdot 2 + 4{,}10 \cdot 10^{-4} \cdot 1^2}{2} = 6{,}15 \cdot 10^{-4}.$$

Coeficienții de activitate a ionilor Ca^{2+} și F^- se pot găsi după formula simplificată:

$$\log f_{Ca^{2+}} = -0{,}5\,Z^2\sqrt{\mu} = -0{,}5 \cdot 2^2\sqrt{6{,}15 \cdot 10^{-4}} = -0{,}0500 = \bar{1}{,}9500:$$

de aci $f_{Ca^{2+}} = 0{,}891$.

In mod analog:

$$\log f_{F^-} = -0{,}5 \cdot 1^2\sqrt{6{,}15 \cdot 10^{-4}} = -0{,}0125 = \bar{1}{,}9875,$$

de aci $f_{F^-} = 0{,}971$.

Ținînd seama de coeficienții de solubilitate avem:

$$PS_{CaF_2} = [Ca^{2+}] f_{Ca^{2+}} [F^-]^2 f^2_{F^-} = 3{,}4 \cdot 10^{-11}.$$

a) Solubilitatea (concentrația) CaF_2 este egală cu concentrația Ca^{2+} sau cu jumătate din concentrația F^- și de aceea:

$$S_{CaF_2} = [Ca^{2+}] = 0{,}5\,[F^-] = \sqrt[3]{\frac{PS_{CaF_2}}{0{,}891 \cdot 0{,}971^2}} =$$

$$= \frac{2{,}05 \cdot 10^{-4}}{0{,}841} = 2{,}44 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}.$$

sau

$$2{,}44 \cdot 10^{-4} \cdot CaF_2 = 0{,}0190 \text{ g/l}.$$

b) $[Ca^{2+}] = 2{,}44 \cdot 10^{-4} \cdot Ca = 0{,}00977 \cong 0{,}0098$ g/l.

c) $[F^-] = 2 \cdot 2{,}44 \cdot 10^{-4} = 4{,}88 \cdot 10^{-4}$ ioni-g/l.

sau

$$4{,}88 \cdot 10^{-4} \cdot F = 0{,}0093 \text{ g/l}.$$

III. ANALIZA VOLUMETRICĂ

1. PROBLEME GENERALE

259. a) *99,98* ml; b) *—0,11*%.

a) La o variaţie a temperaturii de 1°, capacitatea balonului de sticlă, în conformitate cu coeficientul de dilatare cubică a sticlei, variază cu 0,000025 din volumul lui total. Prin urmare, la 12°C, un balon cotat pentru 100 ml la 20°C, va avea o capacitate de:

$$100\,[1+0{,}000025\,(12-20)]=99{,}98 \text{ ml}.$$

b) Deoarece la 12°C, densitatea apei (0,9995) este mai mare decît densitatea ei la 20°C (0,9982), la 12°C în balon va încăpea mai multă apă şi anume (99,98 · 0,9995) g sau $99{,}98 \cdot \frac{0{,}9995}{0{,}9982} =$ $= 100{,}11$ mililitri normali. Prin urmare, $\Delta = 100 - 100{,}11 = -0{,}11\%$[1].

260. a) *199,61* g; b) *+0,2*%.

a) Densitatea apei, adică masa a 1 ml apă în grame la diferite temperaturi (d_{real}) se poate găsi în tabele[2]. Masa apei se determină prin cîntărire; în acest caz trebuie să se ţină seama că la cîntărirea în aer se produce o scădere a greutăţii pe seama aerului deplasat de apă. De aceea, pentru a determina greutatea a 1 ml apă cîntărită în aer *(densitatea aparentă)*, din densitatea reală a apei, dată în tabelă pentru un spaţiu lipsit de aer, trebuie să se scadă greutatea volumului de aer egal cu diferenţa dintre volumele apei (1 ml) şi a greutăţilor:

$$d_{apar} = d_{real} - \left(1 - \frac{d_{real}}{S}\right) \cdot a,$$

unde S este densitatea materialului greutăţilor (pentru alamă 8,4);

---

[1]) *Lurie*, tab. 10, pag. 111.

[2]) *Lurie*, tab. 11 pag. 112.

$\frac{d_{real}}{S}$ este volumul greutăţilor şi a — densitatea aerului (de obicei 0,0012).

La 14°C, d_{real}=0,9993. Prin urmare:

$$d_{apar}=0{,}9993-\left(1-\frac{0{,}9993}{8{,}4}\right)\cdot 0{,}0012=0{,}9982.$$

De obicei, ca şi în exemplul dat, corecţia care trebuie scăzută este egală cu 0,00106 şi de aceea:

$$d_{apar}=d_{real}-0{,}00106.$$

La variaţia temperaturii, variază şi volumul vasului (compară cu problema 259) şi de aceea, pentru ca volumul balonului să fie egal cu 200 ml la 20°C, trebuie să se măsoare la 14°C, nu 200 ml, ci:

$$200\cdot[1+(14-20)\cdot 0{,}000025]=200\cdot(1-0{,}000150)\ \text{ml}.$$

Aşadar, trebuie să se cîntărească:

$$200\,(1-0{,}000150)\cdot 0{,}9982=199{,}61\ \text{g apă}^{1)}.$$

Formula generală pentru rezolvarea acestor probleme, după cum se vede din rezolvarea problemei de faţă, are forma:

$$P_t=V[1+(t-20)\cdot 0{,}000025]\cdot\left[d_{real}-\left(1-\frac{d_{real}}{S}\right)\cdot a\right]$$

şi de obicei:

$$P_t=V[1+(t-20)\cdot 0{,}000025]\cdot(d_{real}-0{,}00106),$$

unde V este volumul vasului la 20°C, t — temperatura de măsurare a capacităţii vasului; P_t — greutatea apei în acest vas la temperatura dată.

Pentru rezolvarea acestor probleme se pot folosi tabele (vezi la Anexe). De exemplu la 14°, corecţia totală pentru un vas de 1 l reprezintă 1,958=1,96 g. Aceasta înseamnă că un vas de sticlă, a cărui capacitate este egală cu 1 l la 20°C, conţine la 14°C 1000—1,96=998,04 g apă.

---

1) Pentru simplificare se recomandă ca la înmulţire, numărul 0,9982 să se înlocuiască cu expresia 1—0,0018; atunci calculul se face în modul următor:

$$200\cdot(1-0{,}0018-0{,}000150+0{,}000150\cdot 0{,}0018)=200\,(1-0{,}001950)=199{,}61$$

(ultimul termen 0,000150·0,0018 se neglijează, fiind foarte mic).

Prin urmare, pentru un balon de 200 ml, greutatea apei este egală cu $200 \cdot 0,99804 = 199,61$ g.

b) Dacă în loc de 199,61 g se cîntăresc exact 200 g apă, eroarea reprezintă:

$$\frac{(200-199,61)\cdot 100}{200} = +0,2\%.$$

261. *99,97* ml.

Densitatea apei la 15°C este 0,99913. Analog cu rezolvarea problemei precedente, densitatea aparentă a apei la cîntărire în aer este egală cu $0,99913 - 0,00106 = 0,99807$ şi capacitatea balonului la 15°C este:

$$\frac{99,770}{0,99807} = 99,96 \text{ ml}^{1)}.$$

La o variaţie a temperaturii pînă la 20°C, capacitatea balonului creşte cu $99,96 \cdot (20-15) \cdot 0,000025 = 0,0125 \cong 0,01$ ml. Prin urmare, capacitatea balonului la 20°C este:

$$99,96 + 0,01 = 99,97 \text{ ml}.$$

Analog cu problema precedentă, această problemă poate fi rezolvată folosind tabele de corecţii. La 15°C, corecţia totală pentru un balon de 1 l reprezintă 2,07 g. Prin urmare, capacitatea balonului la 20°C este:

$$\frac{99,770 \cdot 1000}{100-2,07} \cong \frac{99,770\,(1000+2,07)}{1000} = 99,97 \text{ ml}.$$

262. *1,111.*

La 15°C, densitatea apei în raport cu densitatea ei la 4°C este egală cu 0,9991 g/ml (vezi *Lurie,* tabela 11, pag. 112), iar deoarece densitatea acidului sulfuric la această temperatură este de 1,112 ori mai mare, densitatea lui la 15°C în raport cu densitatea apei la 4°C va fi $d_{4°}^{15°} = 1,112 \cdot 0,9991 = 1,111$. Această mărime arată greutatea a 1 ml acid, deoarece la 4°C, 1 ml apă cîntăreşte exact 1,0000 g.

263. $+0,2\%$.

Volumul soluţiei de lucru, consumat la titrarea substanţei analizate este mai mare la 25°C decît la 15°C.

---

[1]) In calcul este practic să se înlocuiască numărul $\frac{1}{0,99807} = \frac{1}{1-0,00193}$ cu numărul $1+0,00193$, aproximativ egal cu el (diferenţa dintre cifre, după cum se vede este uşor de găsit $0,00193^2 = 0,000004$). Atunci fracţia este egală cu $99,770 + 99,77 \cdot 0,00193 = 99,96$.

Se poate admite că la variații de temperatură, volumul soluției de H_2SO_4 0,1 n, variază la fel ca și volumul apei. Dat fiind că la 15°C, densitatea apei (0,999) este cu $0{,}2\%$ mai mare decît densitatea apei la 25°C (0,997), la creșterea temperaturii de la 15 la 25°C, volumul apei (sau soluției) va crește cu $0{,}2\%$.

Capacitatea biuretei va crește de asemenea, dar această creștere va fi mult mai mică decît $0{,}2\%$ și va fi egală cu $(25-15) \cdot 0{,}000025 \cdot 100 = 0{,}02\%$ din volumul biuretei.

Așadar la 25°C, o cantitate dată de soluție va ocupa în biuretă un volum mai mare și rezultatul determinării va fi cu $0{,}2-0{,}02 \cong 0{,}2\%$ mai mare decît valoarea reală (compară cu problema 259).

264. a) *2%*, b) *0,2%*, c) *0,1%*, d) *0,05%*.

265. a) $\Delta_{1-2} = 0{,}05\%$; $\Delta_{2-3} = 0{,}56\%$; $\Delta_{3-4} = 0{,}42\%$; $\Delta_{1-3} = 0{,}52\%$; $\Delta_{1-4} = 0{,}09\%$; $\Delta_{2-4} = 0{,}15\%$.

b) *0,2133.*

Numărul 0,2122 se lasă deoparte, fiind accidental ($\Delta_{2-3} = 0{,}56\%$).

c) $\Delta_1 = 0\%$; $\Delta_2 = +0{,}05\%$; $\Delta_3 = -0{,}52\%(!)$; $\Delta_4 = -0{,}10\%$.

266. $\pm 0{,}15\%$.

Eroarea de cîntărire este egală cu $\pm 0{,}1$ mg, adică $\pm 0{,}05\%$; la măsurarea volumului, o eroare de $\pm 0{,}02$ ml reprezintă $\pm 0{,}1\%$. In formula de calcul pentru titru, greutatea probei cîntărite intră la numărător, iar volumul la numitor, și de aceea, după formulele erorilor (vezi pag. 14), eroarea relativă a titrului este egală cu diferența dintre erorile relative ale probei cîntărite și volumului.

$\Delta_T = \Delta q - \Delta V = (\pm 0{,}05) - (\pm 0{,}1)$ adică de la $-0{,}15\%$ la $+0{,}15\%$

267. $+0{,}3\%$.

Eroarea probei cîntărite este egală cu $+0{,}3\%$, adică cu conținutul procentual de impurități cu semnul +, (impuritățile măresc greutatea). Deoarece proba cîntărită intră la numărătorul formulei de calcul a titrului, eroarea relativă a titrului (Δ_T) este de asemenea egală cu $+0{,}3\%$ (vezi pag. 14).

Trebuie să se remarce faptul că titrul stabilit după substanța impurificată și nu chimic pură este *mai mare decît valoarea reală.*

268. $-0{,}5\%$.

$$\Delta V_{abs} = +2 \text{ picături sau } +2{,}005 = 0{,}1 \text{ ml.}$$

$$\Delta V_{rel} = + \frac{0{,}1 \cdot 100}{20} = +0{,}5\%.$$

La calcularea titrului, volumul intră la numitor şi de aceea după formulele erorilor (vezi pag. 14) eroarea relativă a titrului este egală cu eroarea negativă a volumului măsurat, adică cu $-0,5\%_0$.

269. *De la* $-0,1\%_0$ *la* $+0,5\%_0$.

La calculul cantităţii de H_2SO_4, se inmulţeşte concentraţia şi volumul soluţiei de NaOH. De aceea,

$$\Delta q = \Delta T + \Delta V = +0,2 + (\pm 0,3) = -0,1 \text{ la } +0,5\%_0.$$

270. a) $-0,08\%_0$; b) *intre* $+0,17$ *şi* $-0,34\%_0$.

a) Eroarea relativă la titrarea boraxului cu acid clorhidric este:

$$\Delta V = \frac{+0,05 \cdot 100}{20} = +0,25\%_0.$$

Eroarea relativă la titrarea hidroxidului de sodiu cu acid clorhidric este:

$$\Delta V_2 = \frac{+0,05 \cdot 100}{30} = +0,17\%_0.$$

Erorile relative la cîntărire şi la măsurarea volumelor cu biureta se neglijează prin urmare:

$$\Delta q = 0 \quad \text{şi} \quad \Delta V_1 = 0.$$

Din formulele de calcul pentru normalităţi şi formulele erorilor relative (vezi pag. 14) rezultă:

$$\Delta N_{HCl} = \Delta q - \Delta V = 0 - 0,25 = -0,25\%_0.$$

$$\Delta N_{NaOH} = \Delta N_{HCl} + \Delta V_2 - \Delta V_1 = -0,25 + 0,17 - 0 = -0,08\%_0.$$

După cum se vede ΔN_{HCl} compensează parţial ΔV_2.

b) Ţinînd seama de erorile la cîntărire şi de erorile citirilor pe biuretă obţinem următoarele erori relative de măsură:

$$\Delta q = \frac{\pm 0,1 \cdot 100}{700} \approx \pm 0,01\%_0,$$

$$\Delta V = \frac{(0,05 \pm 0,02) \cdot 100}{20},$$

adică ΔV este cuprins între $+0,15\%_0$ şi $+0,35\%_0$,

$$V_1 = \frac{\pm 0,02 \cdot 100}{25} = \pm 0,08\%_0,$$

$$V_2 = \frac{(+0,05 \pm 0,02) \cdot 100}{30}$$

adică este cuprins între $+0,10\%_0$ şi $+0,23\%_0$.

Atunci din formulele de calcul pentru normalități și formulele erorilor relative (vezi pag. (14) rezultă:

$$\Delta N_{HCl} = \Delta q - \Delta V = \pm 0{,}01 - \begin{pmatrix} +0{,}35 \\ \cdots\cdots \\ +0{,}15 \end{pmatrix},$$

adică este cuprins între $-0{,}36\%$ și $-0{,}14\%$.

$$\Delta N_{NaOH} = \Delta N_{HCl} + \Delta V_2 - \Delta V_1 = \begin{pmatrix} -0{,}36 \\ \cdots\cdots \\ -0{,}14 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} +0{,}10 \\ \cdots\cdots \\ +0{,}23 \end{pmatrix} - (\pm 0{,}08).$$

Valoarea cea mai pozitivă a ΔN_{NaOH} este egală cu $-0{,}14 + +0{,}23 + 0{,}08 = +0{,}17\%$; valoarea lui cea mai negativă este egală cu $-0{,}36 + 0{,}10 - 0{,}08 = -0{,}34\%$.

2. METODA NEUTRALIZĂRII

Echivalenți

271. a) *56,10* (gr. mol.);
b) *136,2* (gr. mol.);
c) *47,10* (1/2 gr. mol.);
d) *49,04* (1/2 gr. mol.);
e) *54,01* (1/2 gr. mol.); $N_2O_5 \rightarrow 2HNO_3$;
f) *157,75* (1/2 gr. mol.);
g) *17,032* (gr. mol.) $NH_3 + H^{\cdot} \rightarrow NH_4^{\cdot}$;
h) *32,03* (1/2 gr. mol.); $SO_2 \rightarrow H_2SO_3$;
i) *84,73* (1/3 gr. mol.);
j) *190,72* (1/2 gr. mol.);
k) *60,05* (gr. mol.);

272. a) *106* (gr. mol.); *53,00* (1/2 gr. mol.);
b) *84,01* (gr. mol.); *84,01* (gr. mol.);
c) *49,00* (1/2 gr. mol.); *98,00* (gr. mol.);
d) *34,82* (1/2 gr. mol.); *B_2O_3 corespunde la $2H^+$; (dar după reacția $B_4O_7^{2-} + 2H^+$ 1 mol B_2O_3 corespunde la 1 ion H^+).*
e) *14,008* (gr. at.); *1 mol NH_3 — 1 mol HCl*;
f) *3,086* (1/46 gr. mol.); *1 mol P_2O_5 — 2 moli precipitat 46 moli NaOH*;
g) *12,16* (1/2 gr. at.); *1 mol $MgNH_4PO_4$ corespunde la 2 ioni H^+. ($\rightarrow Mg^{2+} + NH_4^+ + H_2PO_4^-$).*

273. a) *1,718*; *1,627*; *2,71*; b) *3,436*; *3,254*; *2,71*.

a) Numărul de molecule-miligram de substanță se obține împărțind greutatea în miligrame la greutatea moleculară, de exemplu pentru Na_2CO_3 avem $\frac{182{,}2}{106} = 1{,}718$.

b) Numărul de molecule-miligram de HCl se obține din numerele găsite la a) după coeficienții din ecuațiile reacțiilor. De exemplu, pentru Na_2CO_3 avem $2 \cdot 1{,}718 = 3{,}436$.

274. a) *4,24* mval; b) *10,83* mval.

Greutatea în miligrame se împarte la greutatea echivalentă:

$$\frac{224{,}7}{53{,}00} = 4{,}24 \quad \text{și} \quad \frac{541{,}2}{50{,}04} = 10{,}83.$$

275. a) *5,29* mval; b) *5,29* mval.

Greutatea echivalentă a $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O = 190{,}7$ și deci numărul de echivalenți-miligram de $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ este egal cu $\frac{1010}{190{,}7} = 5{,}29$.

Pentru neutralizare vor fi necesari tot atîția echivalenți-miligram, de HCl sau H_2SO_4.

276. a) *0,1513* g; b) *0,1513* g.

Greutatea echivalentă a HCl este 36,46, deci în ambele cazuri avem $4{,}152 \cdot 36{,}46 = 151{,}3$ mg $= 0{,}1513$ g.

277. a) *1* val; b) *0,5* mol; c) 53 g.

278. a) *1,2* mval; b) *0,6* mol; c) *58,8* mg $(0{,}6 \cdot 98{,}08$, unde 98,08 este greutatea moleculară a $H_2SO_4)$.

279. *0,1* mol Na_2CO_3 $(0{,}3 - {}^1/_2 \cdot 0{,}4 = 0{,}1)$.

Calculele la prepararea soluțiilor de lucru

280. a) *0,0943* n; b) *0,0472* m; c) *0,005000* g/ml; d) *0,003440* g HCl/ml.

Este practică următoarea succesiune a calculelor:

$$T = \frac{2{,}500}{500} \cdot 1000; \quad M = \frac{T}{Na_2CO_3} \cdot 1000; \quad N = \frac{T}{\frac{1}{2}\,Na_2CO_3} \cdot 1000 = M \cdot 2$$

$$T_{Na_2CO_3/HCl} = N \cdot \frac{HCl}{1000}.$$

281. *0,1044* n sau *0,0522* m.

$$\frac{5{,}122\ \text{mg}}{\frac{1}{2}\,H_2SO_4} = 0{,}1044\ \text{n}.$$

282. *0,2000* n.

1 l soluție de $Ba(OH)_2$ corespunde la 12,10 g CH_3COOH, adică $\frac{12{,}10}{60{,}5} = 0{,}2000$ val unde 60,05 este greutatea echivalentă a

CH_3COOH (trebuie remarcat că s-a luat greutatea echivalentă nu a $Ba(OH)_2$, ci a CH_3COOH).

283. a) *0,001915* g/ml ; b) *0,1122* m ; *0,004091* g/ml și *0,003146* g ; CaO/ml.

a) 1 ml soluție de HCl conține 0,1125 mval și poate neutraliza 0,1125 mval NH_3 sau, înmulțind cu greutatea echivalentă a NH_3: $0{,}1125 \cdot 17{,}03 = 1{,}915$ mg NH_3; prin urmare $T_{HCl/NH_3} = 0{,}001915$.

b) $M = 0{,}1122$; $T = \dfrac{0{,}1122 \cdot HCl}{1000} = 0{,}004091$;

$$T_{HCl/CaO} = \frac{0{,}1122 \cdot \frac{1}{2} CaO}{1000} = 0{,}003146.$$

284. a) *5,4* g ; b) *4,6* g ; c) *7,0* g.

a) $$\frac{0{,}00500 \cdot 1000 \cdot 100}{92} = 5{,}4 \text{ g};$$

b) $$\frac{0{,}700 \cdot 0{,}15 \cdot NaOH \cdot 100}{92} = 4{,}6 \text{ g};$$

c) $$1500 \cdot 0{,}00300 \cdot \frac{NaOH \cdot 100}{\frac{1}{2} CaO \cdot 92} = 7{,}0 \text{ g}.$$

285. a) *45* ml ; b) *51* ml.

a) $0{,}00500 \cdot 1000 = 5{,}00$ g Na_2CO_3 se găsesc în $\dfrac{5 \cdot 100}{10} = 50$ g soluție, sau în $\dfrac{50}{1{,}105} = 45$ ml soluție.

b) $T_{Na_2CO_3/CaO} = 0{,}00300$ g înseamnă că 1 ml soluție de Na_2CO_3 este echivalent cu 0,00300 g CaO. Din greutatea echivalentă a Na_2CO_3 (53,00) și greutatea echivalentă a CaO (28,04) rezultă că 1 l soluție de Na_2CO_3 conține $3 \cdot \dfrac{53{,}00}{28{,}04} = 5{,}67$ g Na_2CO_3. In felul acesta, din soluția de Na_2CO_3 10% sînt necesare $5{,}67 \cdot \dfrac{100}{10} = 56{,}7$ g sau $\dfrac{56{,}7}{1{,}105} = 51$ ml.

286. *1122* ml.

Volumul căutat poate fi găsit pe două căi:

1. 1 l soluție de HCl 0,2000 n corespunde la $0{,}2000 \cdot 28{,}04$ g CaO (unde 28,04 este greutatea echivalentă a CaO). 1 ml soluție trebuie să corespundă, după diluare la 0,005000 g CaO, și deci volumul soluției trebuie să fie de $\dfrac{0{,}2000 \cdot 28{,}04}{0{,}005000} = 1122$ ml.

2. După diluare, normalitatea trebuie să fie $\frac{0,005000 \cdot 1000}{28,04} = 0,1785.$ Deoarece la diluare cantitatea de substanţă nu se schimbă, vom avea în echivalenţi-miligram $1000 \cdot 0,2000 = x \cdot 0,1785$, de aci $x = 1122$ ml.

287. *25* ml.

Normalitatea soluţiei de HCl de 37,2% este:

$$1190 \cdot \frac{37,23}{100 \cdot HCl} = 12,15 \text{ [1]}$$

şi de aceea $12,15 \cdot x = 1500 \cdot 0,200$; de aci:

$$x = 25 \text{ ml.}$$

288. *0,361* n.

$$\frac{7,12 \cdot 0,985}{NaOH} + \frac{10,5 \cdot 0,995}{KOH} = 0,361.$$

289. *0,982* n.

$$\frac{42 \cdot 0,92}{NaOH} + \frac{42 \cdot 0,02}{\frac{1}{2} Na_2CO_3} = 0,982.$$

290. *72* ml.

Cantitatea de HCl nu se schimbă prin adăugarea apei. Prin urmare:

$$1200 \cdot 0,2120 = (1200 + x) \cdot 0,2000,$$

de unde

$$x = 72 \text{ ml.}$$

La rezolvarea problemei s-a admis că volumul acidului diluat este egal cu volumul total al acidului şi apei adăugate: variaţia volumului total al acidului şi apei prin amestecarea lor poate fi neglijată, deoarece ea este mică datorită variaţiei mici a concentraţiei.

Vezi rezolvarea problemelor 15 şi 22.

291. *7,3* ml.

Cantitatea de HCl în soluţia 0,2000 n este egală cu cantitatea otală de HCl în acidul iniţial (0,1800 n) şi adăugat (2,0 n) de unde

$$(1100 + x) \cdot 0,2000 = 1100 \cdot 0,1800 + x \cdot 2,0,$$

de unde

$$x = 1100 \cdot \frac{(0,2000 - 0,1880)}{(2,0 - 0,2)} = 7,3 \text{ ml.}$$

Vezi rezolvarea problemei 20.

---

[1]) Vezi şi *Lurie*, tab. 17, pag. 152.

292. *9,8* ml.

Soluția de H_2SO_4 2 n are titrul în raport cu CaO egal cu

$$\frac{2 \cdot \frac{1}{2}\,CaO}{1000} = 0{,}05608.$$

Dacă se notează cu x numărul de mililitri de H_2SO_4 2 n adăugat, numărul de grame de CaO, care corespunde cantității de H_2SO_4 în amestec, se exprimă prin ecuația:

$$x \cdot 0{,}05608 + 1000 \cdot 0{,}004500 = (1000 + x) \cdot 0{,}005000,$$

de aci:

$$x = 1000 \cdot \frac{0{,}005000 - 0{,}004500}{0{,}05608 - 0{,}005000} = 9{,}8 \text{ ml.}$$

(Vezi rezolvarea problemei 20).

293. *3,97* ≅ *4,0* ml. (Vezi rezolvarea problemelor 20 și 287).

294. *0,411* n.

Greutatea echivalentă a Mg^{2+} conform reacției este egală cu ½ din greutatea moleculară, adică cu 12,16 g. 1 ml soluție de NaOH trebuie să corespundă la:

$$\frac{500 \cdot 1{,}0}{100 \cdot 12{,}16} = 0{,}411 \text{ mval } Mg^{2+} \text{ sau NaOH.}$$

Titrarea directă

a) *Calculele de determinare a concentrației soluțiilor de lucru*

295. *0,1795* n.

Calculele legate de normalități se fac mai practic în miligrame și de aceea (ca și în problemele ce urmează), greutatea probei cîntărite se exprimă în miligrame.

$$0{,}1946 \cdot 1000 = 194{,}6 \text{ mg.}$$

Atunci, greutatea probei cîntărite de $Na_2CO_3 = \frac{194{,}6}{\frac{1}{2}\,Na_2CO_3}$ mval și această cantitate reacționează cu aceeași cantitate de echivalenți-miligram de HCl, și:

$$x = \frac{194{,}6}{\frac{1}{2}\,Na_2CO_3 \cdot 20{,}45} = 0{,}1795 \text{ ech-mg/ml.}$$

296. *0,0721 n.*

Proba cîntărită conține $\frac{451{,}9}{Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O}$ mol-mg borax. Conform ecuației reacției, 1 mol borax reacționează cu 1 mol H_2SO_4 și de aceea:

$$x = \frac{451{,}9}{Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O \cdot 16{,}43} = 0{,}0721 \text{ mol-mg/ml.}$$

297. *0,006633.*

1 ml HCl corespunde la $\frac{0{,}2147}{22{,}26}$ g Na_2CO_3. Pentru a exprima această mărime în grame de HCl, ea trebuie înmulțită cu raportul dintre greutățile echivalente ale HCl și Na_2CO_3:

$$T = \frac{0{,}2147}{22{,}26} \cdot \frac{HCl}{\frac{1}{2} Na_2CO_3} = 0{,}006633.$$

298. *0,006020.*

$$T_{HCl/Na_2CO_3} = \frac{0{,}1251}{20{,}45} = 0{,}006020 \text{ g } Na_2CO_3\text{/ml.}$$

299. *0,002184.*

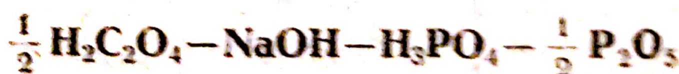
1 ml soluție de HCl corespunde la $\frac{0{,}1040}{25{,}14}$ g Na_2CO_3.

$$T_{HCl/CaO} = \frac{0{,}1040}{25{,}14} \cdot \frac{CaO}{Na_2CO_3} = 0{,}002184 \text{ g CaO/ml.}$$

300. *0,006491.*

$$T_{NaOH/H_2C_2O_4} = \frac{0{,}1005}{24{,}42}$$

și din relația:



$$\frac{1}{2} H_2C_2O_4 - NaOH - H_3PO_4 - \frac{1}{2} P_2O_5$$

$$T_{NaOH/P_2O_5} = \frac{0{,}1005}{24{,}42} \cdot \frac{\frac{1}{2} P_2O_5}{\frac{1}{2} H_2C_2O_4} = 0{,}006491 \text{ g } P_2O_5\text{/ml.}$$

301. a) *0,02699* g *NaOH*/ml; b) *0,03037* g $H_2C_2O_4$/ml; c) *0,6748* n.

Calculele se fac mai practic în următoarea ordine:

$$T_{NaOH/H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O} = \frac{1{,}0250}{24{,}10} = 0{,}04253;$$

$$N_{NaOH} = \frac{0{,}04253 \cdot 1000}{\frac{1}{2} H_2C_2O_4 2H_2O} = 0{,}6748;$$

$$T_{NaOH/H_2C_2O_4} = \frac{0{,}6748 \cdot \frac{1}{2} H_2C_2O_4}{1000} = 0{,}03037;$$

$$T_{NaOH} = \frac{0{,}6748 \cdot NaOH}{1000} = 0{,}02699.$$

302. a) *0,003325*; b) *0,003647*; c) *0,004470*.

a) $T_{NaOH/HCl} = 0{,}003512 \cdot \frac{20{,}00}{21{,}12} = 0{,}003325$ g HCl/ml;

b) $T_{NaOH} = 0{,}003325 \cdot \frac{NaOH}{HCl} = 0{,}003647$ g NaOH/ml;

c) $T_{NaOH/H_2SO_4} = 0{,}003325 \frac{\frac{1}{2} H_2SO_4}{HCl} = 0{,}004470$ g H_2SO_4/ml.

303. *0,2782* n.

Numărul echivalenţilor-miligram de HCl este egal cu numărul echivalenţilor-miligram de NaOH:

$$20 \cdot 0{,}2135 = 15{,}35 \cdot x,$$

de aci $x = 0{,}2782$.

304. a) *0,1306* n; b) *0,1352* n.

a) $$N_{borax} = \frac{6{,}227 \cdot 1000}{250 \cdot \frac{1}{2} Na_2B_4O_7 10H_2O} = 0{,}1306;$$

b) $$N_{HCl} = 0{,}1306 \cdot \frac{25{,}00}{24{,}17} = 0{,}1352;$$

305. a) *0,2163* n; b) *0,2217* n.

a) $$N_{HCl} = \frac{871{,}4}{21{,}12 \cdot \frac{1}{2} Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O} = 0{,}2163;$$

b) $$N_{NaOH} = 0{,}2163 \cdot 1{,}025 = 0{,}2217.$$

306. *0,1867* n.

$$N_{Ba(OH)_2} = 0{,}2215 \cdot \frac{20}{21{,}40};$$

$$N_{CH_3COOH} = 0{,}2215 \cdot \frac{20}{21{,}40} \cdot \frac{22{,}55}{25{,}00} = 0{,}1867.$$

b) *Calculul analizei*

307. *0,1132* g.

Pentru neutralizare s-au consumat 20,00 · 0,004614 g NaOH.

$$x = 20{,}00 \cdot 0{,}004614 \cdot \frac{\frac{1}{2}\,H_2SO_4}{NaHO} = 0{,}1132 \text{ g } H_2SO_4.$$

308. a) *0,0323* g; b) *0,0624* g.

$$\text{a) } 0{,}003512 \cdot 12{,}00 \cdot \frac{\frac{1}{2}\,CaO}{HCl} = 0{,}0323;$$

b) 0,005210 · 12,00 = 0,0624 g.

309. *353,6* mg.

Pentru neutralizarea a 20,00 · 0,2210 mol-mg H_2SO_4, este necesar un număr dublu de molecule-miligram de NaOH sau (în miligrame):

$$2 \cdot (20{,}00 \cdot 0{,}2210) \cdot NaOH = 353{,}6 \text{ mg NaOH}.$$

310. *182,8* mg.

La neutralizarea Na_2CO_3 pînă la H_2CO_3 sînt necesare:

$$2 \cdot (22{,}00 \cdot 0{,}1140) \cdot \mathbf{HCl} = 128{,}8 \text{ mg HCl},$$

(vezi problema 309).

Observație: Uneori neutralizarea se face pînă la formarea $NaHCO_3$ și in acest caz se consumă de două ori mai puțin HCl.

311. *213,3* mg.

20,000 · 0,1245 mval HCl neutralizează tot atîția echivalenți-miligram de Ba(OH)$_2$, ceea ce reprezintă, după înmulțirea cu greutatea echivalentă a $Ba(OH)_2$:

$$20{,}00 \cdot 0{,}1245 \cdot \frac{1}{2}\,\mathbf{Ba(OH)_2} = 213{,}3 \text{ mg } Ba(OH)_2.$$

312. *124,3* mg.

Pentru 23,00 0,1020 ech-mg HCl sînt necesari tot atîția echivalenți-miligram de Na_2CO_3. Greutatea echivalentă a Na_2CO_3 la neutralizarea lui pînă la H_2CO_3 este egală cu jumătate din greutatea moleculară; în acest caz, cantitatea căutată de Na_2CO_3 este:

$$23{,}00 \cdot 0{,}1020 \cdot \frac{1}{2}\,\mathbf{Na_2CO_3} = 124{,}3 \text{ mg}.$$

In cazul cînd Na_2CO_3 s-a neutralizat pînă la $NaHCO_3$ (greutatea echivalentă egală cu greutatea moleculară a Na_2CO_3), cu cantitatea dată de HCl s-ar putea neutraliza de două ori mai mult carbonat de sodiu:

$$23{,}00 \cdot 0{,}1020 \cdot \mathbf{Na_2CO_3} = 248{,}6 \text{ mg}.$$

313. *55,8* %.

21,10·0,004010 g NaOH trebuie să se exprime în N_2O_5 după greutățile echivalente ale N_2O_5 și NaOH și să se raporteze în procente față de greutatea substanței cîntărite:

$$21{,}10 \cdot 0{,}004010 \cdot \frac{\frac{1}{2}\,\mathbf{N_2O_5}}{\mathbf{NaOH}} \cdot \frac{100}{2{,}050} = 55{,}8\%.$$

314. a) *43,6*%; b) *60,00*%; c) *8,75* m.

a) Cantitatea de P_2O_5 în proba cîntărită de titrat este: 22,70·0,0623 g sau (în procente):

$$22{,}70 \cdot 0{,}0623 \cdot \frac{100}{3{,}25} = 43{,}6.$$

b) Conținutul procentual de H_3PO_4 este:

$$43{,}6 \cdot \frac{\mathbf{H_3PO_4}}{\frac{1}{2}\,\mathbf{P_2O_5}} = 60{,}00.$$

c) Molaritatea acidului este:

$$\frac{43{,}6 \cdot 1426}{100 \cdot \frac{1}{2}\,\mathbf{P_2O_5}} = 8{,}75.$$

Se înțelege că titrarea H_3PO_4 analizat se face pînă la aceeași treaptă de neutralizare care s-a adoptat la calculul titrului NaOH (de exemplu pînă la NaH_2PO_4).

315. *99,4*%.

Boraxul chimic pur conține apă de cristalizare și are formula $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$.

20,40·0,2120 mval HCl neutralizează aceeași cantitate de borax; de aceea:

$$20{,}40 \cdot 0{,}2120 \cdot \frac{1}{2}\,\mathbf{Na_2B_4O_7 10H_2O} \cdot \frac{100}{875} = 94{,}4\%.$$

316. *37,98*%. *Satisface.*

Analog cu problema 315, conținutul procentual de HCl în acid este:

$$33{,}05 \cdot 1{,}010 \cdot \mathbf{HCl} \cdot \frac{100}{3204} = 37{,}98\%,$$

adică în limitele prevăzute de standard.

317. *11,5% P_2O_5.*

$$x = \frac{16{,}2 \cdot 0{,}1002 \cdot \frac{1}{2} P_2O_5 \cdot 500 \cdot 100}{50 \cdot 10 \cdot 1000} = 11{,}5\%.$$

318. *4,82%.*

Cantitatea de Na_2CO_3 în 20 ml, adică $20 \cdot 1050$ mg soluție a fost egală cu $33{,}45 \cdot 0{,}5700 \cdot {}^1/_2$ Na_2CO_3 mg; prin urmare:

$$x = \frac{33{,}45 \cdot 0{,}5700 \cdot \frac{1}{2} Na_2CO_3 \cdot 100}{20 \cdot 1050} = 4{,}82\%.$$

319. *9,58%.*

Dacă se admite că densitatea acidului este egală cu unitatea atunci:

$$x = 20{,}60 \cdot 1{,}010 \cdot \frac{1}{2} H_2SO_4 \cdot \frac{100}{10 \cdot 1000} = 10{,}20\%.$$

Acestui conținut procentual de H_2SO_4 îi corespunde în tabelă (vezi la Anexe) o densitate a acidului de 1,07; de aceea este mai exact:

$$x = 20{,}60 \cdot 1{,}010 \cdot \frac{1}{2} H_2SO_4 \cdot \frac{100}{10 \cdot 1{,}07 \cdot 1000} = \frac{10{,}20}{1{,}070} = 9{,}52\%.$$

sau și mai axact, după densitatea 1,065 a acidului care conține 9,52% H_2SO_4.

$$x = \frac{10{,}20}{1{,}065} = 9{,}58\%.$$

320. a) *1,28* mval/l; b) *36* mg *CaO*/l.

$5{,}0 \cdot 0{,}0510 \cdot \frac{1000}{200} = 1{,}28$ ech-mg/l, ceea ce reprezintă

$1{,}28 \cdot \frac{1}{2}$ **CaO** $= 36$ mg CaO la 1 l.

Greutatea echivalentă de CaO este egală cu jumătate din greutatea ei moleculară, deoarece pentru neutralizarea $Ca(HCO_3)_2$ pînă la $CaCl_2$ este nevoie de $2H^+$.

321. *Hidroxid de sodiu; conține 1,8% impurități.*

Greutatea echivalentă a substanței analizate este:

$$\frac{1100}{31{,}4 \cdot 0{,}860} = 40{,}7.$$

In felul acesta, ea reprezintă hidroxid de sodiu impurificat (greutatea echivalentă a NaOH pur este egală cu 40,0).

Cantitatea de impurităţi este:

$$100-\frac{31,4\cdot 0,860\cdot 40,0\cdot 100}{1100}=100-\frac{40,0}{40,7}\cdot 100=1,8\%.$$

322. *63,03; $H_2C_2O_4\cdot 2H_2O$.*

Greutatea echivalentă a acidului analizat este:

$$\frac{200}{31,7\cdot 0,1000}=63,03.$$

După tabele[1]) aceasta corespunde greutăţii echivalente a acidului oxalic, adică $H_2C_2O_4\cdot 2H_2O$.

323. *30,3%.*

Fie x conţinutul procentual de Na_2CO_3; conţinutul procentual de K_2CO_3 este egal cu $(100-x)$. Atunci numărul total de echivalenţi-miligram de Na_2CO_3 şi K_2CO_3 se exprimă prin ecuaţia:

$$\frac{500\cdot x}{100\cdot\frac{1}{2}Na_2CO_3}+\frac{500\cdot(100-x)}{100\cdot\frac{1}{2}K_2CO_3}=39,5\cdot 0,2000;$$

de aci $x=30,3\%$.

324. a) *99,3%*; b) *34,75%*.

$$\%NH_4NO_3=\frac{24,25\cdot 0,1000\cdot 500\cdot NH_4NO_3\cdot 100\cdot 100}{25\cdot 4000\cdot(100-2,2)}=99,3;$$

$$\%\ \text{azot}=99,3\cdot\frac{2\cdot N}{NH_4NO_3}=34,75.$$

c) *Calculul cantităţii de substanţă pentru analiză*

325. *200—300* mg.

La titrarea carbonatului de sodiu trebuie să se consume între $0,2\cdot 20$ şi $0,2\cdot 30$ echivalenţi-miligram, adică între 4 şi 6 echivalenţi-miligram; sînt necesari tot atîţia echivalenţi-miligram de Na_2CO_3 şi de aceea, înmulţind cu greutatea echivalentă a Na_2CO_3(53,0), se găseşte că trebuie să se ia între 200 şi 300 mg substanţă.

326. *125* mg.

$N_{HCl}=\frac{7,300}{HCl}=0,20$; calculînd la fel ca şi la problema 325, obţinem greutatea substanţei:

$$\frac{0,20\cdot 20\cdot\frac{1}{2}CaO}{0,90}=125\ \text{mg}.$$

---

[1]) V, la Anexe sau *Lurie*, p. 114.

327. *105* mg.

Două metode de rezolvare:

1) Fie x mg greutatea substanței luate: numărul echivalenților-miligram de CaO și $CaCO_3$ reprezintă în total:

$$\frac{x \cdot 0{,}25}{\frac{1}{2}\,CaO} + \frac{x \cdot 0{,}70}{\frac{1}{2}\,CaCO_3} = 20 \cdot 0{,}12;$$

de aci $x = 105$ mg.

2) 70% $CaCO_3$ corespunde la:

$$70 \cdot \frac{CaO}{CaCO_3} = 39\%\ CaO;$$

de aceea:

$$x = 20 \cdot 0{,}12 \cdot \frac{1}{2}\,CaO \cdot \frac{100}{25+39} = 105 \text{ mg.}$$

328. *14* ml.

$$\frac{20 \cdot 1{,}15 \cdot \frac{1}{2}\,H_2SO_4}{1000} \cdot \frac{100}{10 \cdot 1{,}07} = 14 \text{ ml.}$$

329. *140* ml:

$$1 \cdot 0{,}1000 \cdot \frac{1}{2}\,CaO = 20 \cdot \frac{x}{1000};$$

de aci $x = 140$ ml.

330. *1,700* g.

$$x \cdot 1000 \cdot 0{,}01 = 0{,}2 \cdot 1 \cdot NaNO_3;$$

de aci $x = 1{,}700$ g.

d) *Calculul volumului de soluție pentru titrare.*

331. a) *31,4* ml; b) *41,7* ml; c) *15,5* ml.

Inmulțind normalitatea acidului cu greutățile echivalente respective se găsește că 1 ml soluție de HCl 0,12 n neutralizează $0{,}12 \cdot 53$ mg Na_2CO_3 sau $0{,}12 \cdot 28$ mg CaO, sau $0{,}12 \cdot 17$ mg NH_3 care corespunde la $0{,}12 \cdot 14$ mg azot; în felul acesta, cantitatea necesară de acid este:

a) pentru Na_2CO_3 . . . . $\frac{200}{0{,}12 \cdot 53} = 31{,}4$ ml;

b) pentru CaO . . . . $\frac{200 \cdot 0{,}70}{0{,}12 \cdot 28} = 41{,}7$ ml;

c) pentru NH_3 . . . . $\frac{400 \cdot 0{,}065}{0{,}12 \cdot 14} = 15{,}5$ ml.

332. *80,7* ml,

$$x \cdot 0{,}855\ NH_3 = 5{,}00 \cdot 0{,}904 \cdot 0{,}26 \cdot 1000;$$

de aci $x = 80{,}7$ ml.

333. *21,6* ml.

$$x = 0{,}007000 = 0{,}220 \cdot \frac{HCl}{\frac{1}{2} Na_2CO_3};$$

de aci $x = 21{,}6$ ml.

334. *35,3* ml.

$$x = \frac{0{,}200}{0{,}005670} = 35{,}3 \text{ ml.}$$

335. *26,93* ml.

$$x = \frac{25{,}00 \cdot 0{,}007777 \cdot KOH}{HCl \cdot 0{,}01111} = 26{,}93 \text{ ml.}$$

336. a) *15,85* ml; b) *14,6* ml.

$$\text{a) } 21 \cdot 0{,}1133 = x \cdot 0{,}1500;$$

de aci $x = 15{,}85$ ml:

$$\text{b) } N_{HCl} = \frac{3{,}810}{HCl} = 0{,}1045;$$

$$0{,}1045 \cdot 21 = x \cdot 0{,}1500,$$

de aci $x = 14{,}6$ ml.

Titrarea excesului

337. *0,0866* g.

$$x = (20 - 6{,}30 \cdot 1{,}025) \cdot 0{,}007860 \cdot \frac{NH_3}{HCl} = 0{,}0866 \text{ g.}$$

338. *8,56* mg.

$T_{Na_2CO_3/CaO} = 0{,}002500$ înseamnă că fiecare mililitru consumat de soluție de Na_2CO_3 corespunde la 0,002500 g CaO. In felul acesta:

$$x = (20 - 15{,}70 \cdot 1{,}012) \cdot 0{,}002500 \cdot 1000 \cdot \frac{100}{120} = 8{,}56 \text{ mg CaO la 100 ml.}$$

339. *97,30%*.

$$x = (25 - 5{,}40 \cdot 0{,}946) \cdot 0{,}003500 \cdot \frac{NaNO_3}{NH_3} \cdot \frac{100}{0{,}3580} = 97{,}30\%.$$

340. a) *0,007516* g/ml; b) *0,2062* n; c) *0,005781* g CaO/ml:

$$\text{a) } T_{HCl} = \frac{0{,}2122 \cdot HCl}{\frac{1}{2} Na_2CO_3 \cdot (25{,}00 - 5{,}05 \cdot 1{,}014)} = 0{,}007516$$

sau:

$$T_{HCl} = N_{HCl} \cdot \frac{HCl}{1000} = 0,007516.$$

b) $$N_{HCl} = \frac{212,2}{\frac{1}{2} Na_2CO_3 \cdot (25,00 - 5,05 \cdot 1,014)} = 0,2062.$$

c) $$T_{HCl/CaO} = N_{HCl} \cdot \frac{\frac{1}{2} CaO}{1000} = 0,005781.$$

341. *0,4950* n.

$$N_{KOH} = \left(\frac{750,0}{\frac{1}{2} H_2C_2O_4 2H_2O} + 4,02 \cdot 0,1250 \right) : 25,00 = 0,4950.$$

Numărul total de echivalenţi-miligram de $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ şi HCl (expresia din paranteze) este egal cu numărul echivalenţilor-miligram de KOH. Impărţind această expresie la numărul de mililitri soluţie de KOH se obţine normalitatea acesteia.

342. *43,9%*.

$$x = (20 - 5,60 \cdot 0,975) \cdot 0,2060 \cdot \frac{1}{2} CO_2 \cdot \frac{100}{150,0} = 43,9\%.$$

343. *17,3%*.

Greutatea echivalentă a P_2O_5 este egală cu $\frac{1}{46}$ din greutatea lui moleculară (vezi problema 272, f), adică 3,086:

$$x = (25 - 3,02 \cdot 0,875) \cdot 0,2500 \cdot 3,086 \cdot \frac{250 \cdot 100}{10 \cdot 2500} = 17,3\%.$$

344. *99,78%*:

$$x = (50,00 \cdot 1,185 - 10,30) \cdot 1,020 \cdot \frac{1}{2} ZnO \cdot \frac{100}{2036} = 99,78\%.$$

Trebuie să se observe că în acest caz $N_{H_2SO_4}$ nu s-a calculat. Expresia din paranteză reprezintă numărul de mililitri NaOH (şi nu H_2SO_4) echivalenţi cu ZnO.

345. a) *67,41% HNO_3*; b) *57,77% N_2O_5*.

Cantitatea luată de NaOH este egală cu 25,00 · 1,010 mval.

5,02 · 0,7470 mval KCl neutralizează tot atîţia echivalenţi-miligram de NaOH; (25,00 · 1,010 − 5,02 · 0,7470) = 21,50 echivalenţi-miligram NaOH neutralizează toţi atîţia echivalenţi-miligram de HNO_3 (sau N_2O_5).

a) $\%HNO_3 = 21{,}50 \cdot \mathbf{HNO_3} \cdot \frac{100}{2010} = 67{,}41$;

b) $N_2O_5 = 21{,}50 \cdot \frac{1}{2} \mathbf{N_2O_5} \cdot \frac{100}{2010} = 57{,}77$.

346. *21,5%.*

Greutatea echivalentă a MgO este egală cu $\frac{1}{2}$ **MgO** $= 20{,}16$; rezolvarea este analoagă cu rezolvarea problemei 345.

347. *261,4* mg.

$$x = \left(25{,}00 \cdot \frac{9{,}021}{\mathbf{NaOH}} - 6{,}30 \cdot \frac{7{,}86}{\mathbf{HCl}}\right) \cdot \frac{1}{2} \mathbf{(NH_4)_2SO_4} = 261{,}4 \text{ mg}.$$

La această expresie se poate ajunge prin diferite raţionamente:

a) Numărul de miligrame de NaOH este egal cu $25{,}00 \cdot 9{,}021$, iar numărul echivalenţilor-miligram este $25{,}00 \frac{9{,}021}{\mathbf{NaOH}}$; analog, numărul echivalenţilor-miligram de HCl este egal cu $6{,}30 \frac{7{,}86}{\mathbf{HCl}}$. Numărul echivalenţilor-miligram de $(NH_4)_2SO_4$ se exprimă prin diferenţa acestor două mărimi; înmulţind această diferenţă cu greutatea echivalentă a $(NH_4)_2SO_4$ se obţine cantitatea acestuia în miligrame.

b) Se exprimă titrurile în normalităţi $\left(\text{de exemplu } N_{NaOH} = \frac{9{,}021}{\mathbf{NaOH}}\right)$ şi mai departe se procedează analog cu rezolvarea problemei 345;

$$(N_{NaOH} \cdot 25{,}00 - N_{HCl} \cdot 6{,}30) \cdot \frac{1}{2} \mathbf{(NH_4)_2SO_4} = 261{,}4 \text{ mg}.$$

348. a) *3,00* mval/l; b) *84* mg.

a) $$\frac{(20 \cdot 2{,}410 - 12{,}0 \cdot 2{,}612)}{\frac{1}{2}\mathbf{CaO}} \cdot \frac{1000}{200} = 3{,}00 \text{ ech-mg/l}$$

b) $$x = (20{,}0 \cdot 2{,}410 - 12{,}0 \cdot 2{,}612) \cdot \frac{1000}{200} = 84 \text{ mg CaO la 1 l}.$$

sau

$$x = 3{,}00 \cdot \frac{1}{2} \mathbf{CaO} = 84 \text{ mg CaO la 1 l}.$$

Cu Na_2CO_3 reacţionează clorurile şi sulfaţii de Ca şi Mg care dau duritatea permanentă. Bicarbonaţii de Ca şi Mg nu reacţionează cu $CaCO_3$, iar la fierbere formează de asemenea un precipitat de carbonaţi:



$$Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O + CO_2.$$

La calculul durităţii, sărurile de Mg se exprimă în CaO.

349. *5,06%.*

$$T_{NaOH/N} = \frac{0,1962 \cdot N}{1000}$$

şi de aceea:

$$x = \left(20,00 \cdot 0,003000 - 5,50 \cdot \frac{0,1962 \cdot N}{1000}\right) \cdot \frac{100}{0,8880} = 5,06\%.$$

350. *Aproximativ 20* ml.

Numărul echivalentilor-miligram de HCl este egal cu numărul total de echivalenţi-miligram de azot şi NaOH.

$$x \cdot 0,10 = \frac{500 \cdot 4}{N \cdot 100} + 5 \cdot 0,11 ;$$

de aci $x = 20$ ml.

351. *6,8* ml.

Numărul echivalenţilor-miligram de HCl este egal cu numărul total de echivalenţi-miligram de NaOH din soluţia 0,11 n şi de Na_2CO_3 şi NaOH din proba cîntărită:

$$25,0 \cdot 0,24 = x \cdot 0,11 + \frac{300 \cdot 0,37}{\frac{1}{2} Na_2CO_3} + \frac{300 \cdot 0,42}{NaOH}$$

de aci $x = 6,8$ ml.

352. *28,3* ml.

$$\left(x - \frac{5}{1,012}\right) \cdot 0,00300 = 0,1 ;$$

de aci $x = 28,3$ ml.

353. a) *1,7* mval/l; b) *4,3* mval/l; c) *2,6* mval/l.

a) Duritatea temporară este:

$$x_1 = 1,55 \cdot 0,1113 \cdot \frac{1000}{100} = 1,7 \text{ ech-mg/l.}$$

b) Duritatea totală este:

$$x_2 = \left(45,1 - \frac{500}{200} \cdot 16,5\right) \cdot 0,1113 \cdot \frac{1000}{100} = 4,3 \text{ ech-mg/l.}$$

c) Duritatea permanentă este:

$$x_3 = (x_2 - x_1) = 4,3 - 1,7 = 2,6 \text{ ech-mg/l.}$$

354. a) *34,9%*; b) *43,6%*.

Conţinutul total de azot (sub formă de NH_4^+ şi NO_3^- pentru prima probă reprezintă:

$$x_1 = (50 \cdot 0,5250 - 6,40 \cdot 0,3750) = 23,85 \text{ ech-mg.}$$

Conținutul de azot sub formă de NH_4^+ în ambele săruri (după a doua probă cîntărită) este:

$$x_2 = (50 \cdot 0{,}3750 - 7{,}14 \cdot 0{,}5250) = 15{,}00 \text{ ech-mg.}$$

Azotul sub formă de NO_3^- (după prima probă cîntărită):

$$x_3 = \left(23{,}85 - 15{,}00 \cdot \frac{1{,}56}{1{,}37}\right) = 6{,}78 \text{ mval.}$$

$$\% \, NH_4NO_3 = 6{,}78 \cdot \mathbf{NH_4NO_3} \cdot \frac{100}{1560} = 34{,}9.$$

Cantitatea de azot din NH_4NO_3 este egală cu dublul cantității de azot sub formă de NO_3^-, deoarece de NO_3^- este legat un număr egal de echivalenți-miligram de NH_4^+; de aceea cantitatea de $(NH_4)_2SO_4$ este:

$$23{,}85 - 2 \cdot 6{,}78 = 10{,}29 \text{ ech-mg.}$$

și deci:

$$\% \, (NH_4)_2SO_4 = 10{,}29 \cdot \frac{1}{2} \, \mathbf{(NH_4)_2SO_4} \cdot \frac{100}{1560} = 43{,}6.$$

355. *92,0% NaOH și 3,2% Na_2CO_3.*

$$\% \, NaOH = 22{,}55 \cdot 1{,}022 \cdot \frac{\mathbf{NaOH} \cdot 1000 \cdot 100}{1000 \cdot 25 \cdot 40{,}10} = 92{,}0;$$

$$\% \, Na_2CO_3 = (23{,}15 - 22{,}55) \cdot 1{,}022 \cdot \frac{\frac{1}{2}\,\mathbf{Na_2CO_3}}{1000} \cdot \frac{1000}{25} \cdot \frac{100}{40{,}10} = 3{,}2.$$

356. *92,0% $NaHCO_3$ și 6,1% Na_2CO_3.*

$$\% \, NaHCO_3 = (30{,}30 - 9{,}98) \cdot 0{,}2021 \cdot \frac{\mathbf{NaHCO_3} \cdot 100 \cdot 100}{1500 \cdot 25} = 92{,}0;$$

$$\% \, Na_2CO_3 = [22{,}45 - (30{,}30 - 9{,}98)] \cdot 0{,}2021 \cdot \frac{\frac{1}{2}\,\mathbf{Na_2CO_3} \cdot 100 \cdot 100}{1500 \cdot 25} = 6{,}1.$$

Calculul concentrației ionilor H^+ în soluția de titrat
Erorile de titrare

357. a) *1,4;* b) *11,7.*

a) 1 val H_2SO_4 dă un ion-g H^+.

$$[H^+] = 0{,}04 \text{ n.}$$

$$pH = -\log 0{,}04 = -\log(4 \cdot 10^{-2}) = -(0{,}6 - 2) = 1{,}4.$$

b) $[OH^-] = 5 \cdot 10^{-3}$; $pOH = 2{,}3$; $pH = 14 - 2{,}3 = 11{,}7.$

358. a) *0,00079* ion-g/l; b) *4,8* · *10*^{20}.

a) $\log[H^+] = -3,1 = -3 - 0,1$.

Pentru trecerea mantisei negative în mantisă pozitivă trebuie să se adauge în același timp +1 la mantisă și —1 la caracteristică:

$$\log[H^+] = -\overset{-1}{3} - \overset{+1}{0,1} = -4 + 0,9 = \bar{4},9;$$

de unde $[H^+] = 7,9 \cdot 10^{-2} = 0,00079$ ion-g/l.

b) $0,00079 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 4,8 \cdot 10^{20}$.

359. *0,016* n.

$$pH + pOH = 14; \quad pOH = 14 - 12,2 = 1,8.$$

și, analog cu problema 358:

$$\log[OH] = \bar{2},2 \quad \text{și} \quad [OH'] = 1,6 \cdot 10^{-2} = 0,016 \text{ ioni-g/l}.$$

360. *Se va micșora*: a) *de 10 ori*; b) *de 1,6 ori*.

a) $\log 10 = 1$;

b) $\log 1,6 = 0,2$.

361. *1,5*.

Tăria ionică a soluției $\mu = \frac{1}{2}\sum C \cdot Z^2$ (vezi pag. 111). In soluția de H_2SO_4 0,040 n, (adică 0,02 m) avem:

$$C_1 = [H^+] = 0,04; \quad C_2 = [SO_4^{2-}] = 0,02.$$

$$Z_1 = 1; \quad Z_2 = 2.$$

$$\mu = \frac{1}{2}(0,04 \cdot 1^2 + 0,02 \cdot 2^2) = 0,06.$$

După tabele [1]), la acest μ coeficientul de activitate al ionului monovalent $f = 0,80$. Atunci:

$$a_H = f_{H^+}[H^+] = 0,80 \cdot 0,040 = 0,032.$$

și

$$pH = -\log a_H = 1,5.$$

In problema 357, pentru același caz nu s-a ținut seama de coeficientul de activitate, adică el s-a considerat egal cu 1, și atunci s-a găsit pH = 1,4.

---

[1]) Vezi la anexe sau *Lurie* pag. 270.

362. a) *1,8*; b) *7,0*; c) *11,7*.

a) în 1 ml amestec se găsesc:

$$\frac{20 \cdot 0,2 - 17,02}{20+17} = 0,0162 \text{ ech-mg HCl}.$$

Deci, $pH = -\log 0,0162 = 1,79 \cong 1,8$.

In calcule se poate ține seama că coeficientul de activitate nu este egal cu 1. Atunci cînd în soluție sînt prezenți ioni Na^+ $\left(\frac{17 \cdot 0,2}{37} = 0,09 \text{ mval/ml}\right)$, ioni Cl^- $\left(\frac{20 \cdot 0,2}{37} = 0,11 \text{ mval/ml}\right)$ și ioni H^+ ($0,016 \cong 0,02$ mval/ml), tăria ionică a soluției este egală cu 0,11 (compară cu problema 361). Atunci coeficientul de activitate al H^+ este egal cu 0,8 [1]) și:

$$pH_a = -\log 0,0162 \cdot 0,8 = 1,89.$$

b) Soluția este neutră. $pH = 7$.

c) Analog cu p. „a“, în 1 ml amestec se găsesc 0,0049 mva NaOH și deci:

$$pOH = -\log 0,0049 = 2,3 \text{ și } pH = 11,7.$$

Dacă se ține seama că în soluția dată coeficientul de activitate este 0,8, atunci $pOH_a = -\log 0,0049 \cdot 0,8 = 2,4$ și $pH = 11,6$.

363. *1,95*.

Restul acidului reprezintă 20%, iar volumul a crescut cu 80%, și de aceea:

$$[H^+] = \frac{0,1 \cdot 0,20}{1+0,80} = 0,0111$$

și

$$pH = -\log 0,0111 = 1,95.$$

Dacă se ține seama că în soluția dată $\mu = 0,06$ și deci coeficientul de activitate $f \cong 0,82$, atunci $pH = 2,05$ (compară cu problema 362).

364. *In limitele de pH de la 9,7 la 4,3.*

a) In cazul unei cantități mai mici de HCl în proporție de 0,1%, restul de NaOH este de asemenea egal cu 0,1% din cantitatea inițială. Admițînd că volumul soluției a crescut prin titrare cu 100%, adică s-a dublat, obținem:

$$[OH^-] = \frac{0,1 \cdot 0,1}{100 \cdot 2} = 5 \cdot 10^{-5},$$

$$pOH = 4,3 \text{ și } pH = 14 - 4,3 = 9,7.$$

b) In cazul unui exces al soluției de HCl în proporție de 0,1% avem:

$$[H^+] = \frac{0,1 \cdot 0,1}{100 \cdot 2} = 5 \cdot 10^{-5},$$

$$pH = 4,3.$$

---

[1]) Vezi la anexe sau *Lurie* pag. 270.

365. *0,04* ml sau *−0,2%*.

Dacă se neglijează concentrația H^+ din apă, (mai mică de 10^{-7}, deoarece disocierea H_2O este micșorată de acid), cantitatea de acid incomplet titrată reprezintă:

$$-\Delta_{abs} = 10^{-4} \cdot (20+20+\Delta V) \text{ ech-mg.}$$

In paranteză eroarea de titrare $-\Delta V$ ml poate fi practic neglijată. Atunci

$$-\Delta_{abs} = 10^{-4} \cdot 40 = 0{,}004 \text{ ech-mg} \quad \text{sau} \quad \frac{0{,}004}{0{,}1} = 0{,}04 \text{ ml.}$$

Eroarea relativă este:

$$\Delta_{rel} = \frac{-0{,}04 \cdot 100}{20} = -0{,}2\%.$$

366. *+1,0%*.

Dacă se neglijează concentrația H^+ din apă ($<10^{-7}$), atunci $\Delta_{rel} \cong +10^{-3}$ mval/ml, sau ținînd seamă că la titrare volumul s-a dublat, $\Delta_{abs} = 2 \cdot 10^{-3}$ mval exces de acid la 1 ml soluție inițială.

$$\Delta_{rel} = \frac{2 \cdot 10^{-3}}{0{,}2} = 10^{-2} \quad \text{sau} \quad 10^{-2} \cdot 100 = 1{,}0\%.$$

367. *3,4.*

$$[H^+] = 0{,}01 \cdot 0{,}042 = 4{,}2 \cdot 10^{-4}, \quad pH = 3{,}4.$$

368. a) *2,9;* b) *1,3%*.

a) In soluție $[H^+] = [CH_3COO^-]$ (concentrația ionilor H^+ din apă poate fi neglijată deoarece cantitatea lor este neînsemnată în comparație cu cantitatea de ioni H^+ din acid).

$$[CH_3COOH] = 0{,}10 - [CH_3COO^-] = 0{,}10 - [H^+] \simeq 0{,}10.$$

Dacă se înlocuiesc aceste valori în expresia constantei de disociere a acidului acetic și se rezolvă ecuația, atunci:

$$[H^+] = \sqrt{1{,}8 \cdot 10^{-5} \cdot 0{,}10} = 1{,}3 \cdot 10^{-3}\,^{1)}; \quad pH = 2{,}9.$$

b) $$\alpha = \frac{[CH_3COO^-]}{0{,}1} = \frac{[H^+]}{0{,}1} = 0{,}013 \quad \text{sau} \quad 1{,}3\%.$$

---

1) Dacă se ia mai exact $[CH_3COOH] = 0{,}1 - [H^+]$, atunci

$$[H^+] = \frac{K}{2} \pm \sqrt{c \cdot K + \frac{K^2}{4}}.$$

369. *0,14 n.*

$$pOH = 14 - 11,2 = 2,8;\ [OH^-] = 1,58 \cdot 10^{-3}.$$

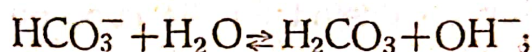
$$[NH_4^-] = [OH^-]$$

(concentrația ionilor OH^- din apă poate fi neglijată, deoarece numărul lor este foarte mic în comparație cu numărul de ioni OH^- din amoniac).

Deci:

$$[NH_4OH] = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{K_{NH_4OH}} = \frac{[OH^-]^2}{K_{NH_4OH}} = 0,14 \text{ mol-g/l} = 0,14\, n.$$

370. *8,3.*



$$HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + OH^-;$$

$$[OH^-] = \frac{0,1 \cdot 0,002}{100} = 2 \cdot 10^{-6};\ pOH = 5,7, \text{ iar } pH = 8,3$$

371. *5,1.*



$$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows HH_4OH + H^+;$$

$$\frac{[NH_4OH][H^+]}{[NH_4^+]} = K_{hidr} = \frac{K_{H_2O}}{K_{NH_4OH}} = \frac{10^{-14}}{1,75 \cdot 10^{-5}} = 5,7 \cdot 10^{-10}$$

Conform ecuației reacției avem $[HN_4OH] = [H^+]$; se poate admite că $[NH_4^+] = 0,1$ (din 0,1 val/l a hidrolizat doar o mică parte de NH_4^+). Dacă se înlocuiesc aceste valori ale $[NH_4OH]$ și $[NH_4^+]$ în expresia constantei de hidroliză și se rezolvă ecuația, atunci:

$$[H^+] = \sqrt{K_{hidr} \cdot 0,1} = 7,5 \cdot 10^{-6} \text{ și } pH = 5,1.$$

372. *2,9.*

Pentru acidul acetic:

$$K_a = \frac{a_H \cdot a_{CH_3COO^-}}{a_{CH_3COOH}} = 1,75 \cdot 10^{-5},$$

unde

$$a_H = f_H \cdot [H^+];\quad a_{CH_3COO^-} = f_{CH_3COO} \cdot [CH_3COO^-]$$

$$a_{CH_3COOH} = f_{CH_3COOH} \cdot [CH_3COOH^-].$$

și

Analog cu problema 368 avem: $[H^+] = [CH_3COO^-]$.

Dat fiind că cei doi ioni au aceeași valență, avem $f_{H^+} = f_{CH_3COO^-}$, și de aceea, $f_{H^+} \cdot [H^+] = f_{CH_3COO^-} \cdot [CH_3COO^-]$, adică $a_{H^+} = a_{CH_3COO^-}$.

Pentru acidul nedisociat, $f=1$ și $a_{CH_3COOH}=[CH_3COOH]=0,10$

Inlocuind aceste valori în expresia lui K_a și rezolvînd expresia lui a_H, obținem:

$$a_H=\sqrt{K_a \cdot C}=\sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 0,10}=1,31=10^{-3}$$

și

$$pH_a=-\log a_H=2,9.$$

Valoarea numerică a rezultatului obținut este aceeași ca în problema 368, numai că în cazul de față s-a obținut mărimea $pH_a=-\log a_H$, avînd o valoare practică mai mare decît mărimea $pH=-\log[H^+]$, calculată în urma rezolvării problemei 368, deoarece proprietățile soluțiilor nu depind atît de concentrațiile ionilor, cît de activitatea lor.

373. a) *5,7*; b) *8,7*; c) *11,4*.

a) Cantitatea de CH_3COOH care nu a fost neutralizată este egală cu $(20 \cdot 0,1-18 \cdot 0,1)=2 \cdot 0,1$ ech-mg.

$$[CH_3COOH]=\frac{2 \cdot 0,1}{20+18}; \quad [CH_3COO^-]=\frac{18 \cdot 0,1}{20+18}.$$

Din constanta de disociere a acidului acetic rezultă că

$$[H^+]=1,8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}=1,8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{2 \cdot 0,1}{18 \cdot 0,1}=$$

$$=2 \cdot 10^{-6} \text{ și } pH=5,7.$$

Trebuie să se remarce că în raportul $\frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$ volumele $(20+18)$ se simplifică; rămîne numai raportul dintre numărul echivalenți-miligram $\frac{2 \cdot 0,1}{18 \cdot 0,1}$ sau chiar raportul dintre numărul de mililitri $\frac{2}{18}$.

Dacă se ține seama că coeficienții de activitate ai CH_3COO^- și H^+ nu sînt egali cu unitatea, atunci:

$$a_H=1,8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-] \cdot f_{CH_3COO^-}}.$$

Analog cu problema 361 avem:

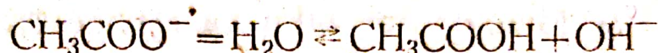
$$\mu=\frac{1}{2}(0,05 \cdot 1^2+0,05 \cdot 1^2)=0,05, \text{ iar } f_{CH_3COO^-}\approx 0,8$$

și deci

$$a_{H^+}=\frac{2}{0,8} \cdot 10^{-6} \text{ și } pH_a=5,6.$$

b) Intr-un astfel de amestec, nu există nici exces de CH_3COOH, nici de NaOH. Problema se rezolvă prin calcularea pH-ului sării unui acid acid slab. Concentrația CH_3COONa este de $0{,}1 \cdot \frac{20}{20+20} = 0{,}05$ n.

Din ecuația de hidroliză



$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + OH^-$$

rezultă că

$$\frac{[CH_3COOH] \cdot [OH^-]}{[CH_3COO^-]} = K_{hidr}$$

$$[CH_3COOH] = [OH^-]; \quad [CH_3COO^-] = C_{CH_3COONa} = 0{,}05$$

și de aceea:

$$[OH^-] = \sqrt{K_{hidr} \cdot C_{CH_3COONa}} = \sqrt{\frac{K_{H_2O}}{K_{CH_3COOH}} \cdot C_{CH_3COONa}} = 5{,}2 \cdot 10^{-6};$$

de aci

$$pOH = 5{,}3 \quad \text{și} \quad pH = 8{,}7.$$

Dacă se ține seama că coeficienții de activitate nu sînt egali cu 1, se poate deduce, analog cu problema 372, că

$$a_{OH^-} = \sqrt{K \cdot C \cdot f_{OH^-} \cdot f_{CH_3COO^-}}.$$

In cazul de față, tăria ionică a soluției μ (pe seama ionilor CH_3COO^- și Na^+) este egală cu 0,10 și

$$f_{OH^-} = f_{CH_3COO^-} = 0{,}8.$$

Deci

$$a_{OH^-} = 0{,}8 \cdot 5{,}2 \cdot 10^{-6} = 4{,}2 \cdot 10^{-6};$$

de aci:

$$pOH_a = 5{,}4 \quad \text{și} \quad pH_a = 8{,}6.$$

c) In cazul unui exces de NaOH, hidroliza CH_3COO^- este micșorată și pH-ul se calculează analog cu problema 362.

374. *5,4.*

$$[CH_3COOH] = \frac{0{,}1 \cdot 0{,}20}{V/V_0}; \quad [CH_3COO^-] = \frac{0{,}1 \cdot 0{,}80}{V/V_0},$$

unde V este volumul amestecului de acid și bază, iar V_0 — volumul acidului luat.

$$[H^+] = 1{,}8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]} = 1{,}8 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{0{,}20}{0{,}80} = 4{,}50 \cdot 10^{-6},$$

de aci pH = 5,4.

După cum se vede din rezolvarea problemelor, raportul $\frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$ este înlocuit cu raportul $\frac{1-\beta}{\beta}=0,20/0,80$, unde β arată ce parte din acid a fost titrată, iar $(1-\beta)$ — ce parte a rămas netitrată.

375. *In limitele de pH 7,8 la 9,7.*

a) In cazul unei cantități mai mici a soluției de NaOH în proporție de 0,1%, în soluția de titrat va rămîne 0,1% CH_3COOH care nu a fost neutralizat.

Analog cu problema 374 avem:

$$[H^+]=K\cdot\frac{[CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}=1,8\cdot 10^{-5}\frac{0,1}{100-0,1}=1,8\cdot 10^{-8},$$

deci, $pH=\log(1,8\cdot 10^{-8})=7,8$.

In cazul unui exces al soluției de NaOH în proporție de 0,1%, analog cu problema 364 avem $pH=9,7$.

376. a) *0,2%, adică 0,4* ml; b) *0,6%, adică 0,1* ml.

a) Excesul de NaOH corespunde la $pOH=14-10=4$ și mai departe se rezolvă analog cu problema 366.

b) In exces este CH_3COOH; dacă acest exces se notează cu x%, atunci, analog cu rezolvarea problemei 374, avem:

$$10^{-7}=1,8\cdot 10^{-5}\frac{x}{100-x},$$

de aci $x=0,6$%, adică 0,10 ml.

377. a) *2% sau 0,40* ml; b) *0,6% sau 0,12* ml.

Analog cu problema precedentă.

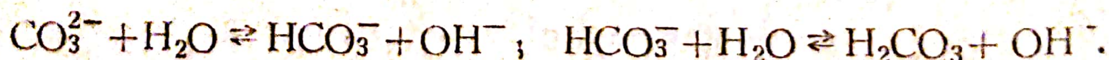
378. *5,6.*

Acidul carbonic se disociază în apă în special pînă la prima treaptă: $H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$. Disocierea pînă la a doua treaptă adică $HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$, poate fi neglijată, deoarece ea este neinsemnată în comparație cu prima și atunci problema se rezolvă analog cu problema 368.

$$(H^+]=\sqrt{4\cdot 10^{-7}\cdot 1,3\cdot 10^{-5}} \quad \text{și} \quad pH=5,6.$$

379. a) *11,6;* b) *4%.*

In urma hidrolizei, soluția de Na_2CO_3 are o reacție alcalină:



$$CO_3^{2-}+H_2O \rightleftharpoons HCO_3^-+OH^-;\quad HCO_3^-+H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3+OH^-.$$

Concentrația ionilor OH^- obținuți după a doua treaptă de hidroliză poate fi neglijată, deoarece această hidroliză este frînată aproape total de ionii OH^-, obținuți după prima treaptă.

Relația dintre concentrațiile ionilor în soluție (după prima treaptă de hidroliză) este:

$$\frac{[HCO_3^-]\cdot[OH^-]}{[CO_3^{2-}]}=K_{hidr}.$$

Această constantă de hidroliză poate fi calculată din a doua treaptă de disociere a acidului carbonic ($K_2=6\cdot10^{-11}$), înmulțind numărătorul și numitorul constantei de hidroliză cu $[H^+]$:

$$K_{hidr}=\frac{[HCO_3^-]\cdot[OH^-]\cdot[H^+]}{[CO_3^{2-}]\cdot[H^+]}=\frac{[OH^-]\cdot[H^+]}{K_2}=\frac{10^{-14}}{6\cdot10^{-11}}=1{,}7\cdot10^{-4}.$$

Mai departe, analog cu problema 373 b, avem

$$[HCO_3^-]=[OH^-] \quad \text{și} \quad [CO_3^{2-}]=0{,}1;$$

$$[OH^-]=\sqrt{0{,}1\cdot1{,}7\cdot10^{-4}}=4\cdot10^{-3};$$

$$pOH=2{,}4; \quad pH=11{,}6.$$

Gradul de hidroliză (α_{hidr}) este egal cu raportul dintre concentrația carbonatului de sodiu hidrolizat (egală cu concentrația OH^-) și concentrația lui totală (C).

$$\alpha_{hidr}=\frac{[OH^-]}{C}=\frac{4\cdot10^{-3}}{0{,}1}=0{,}04 \quad \text{sau} \quad 4\%.$$

380. *8,3.*

Pentru sărurile acide $[H^+]=\sqrt{K_1K_2}$.

In cazul de față, $K_1=4\cdot10^{-7}$; $K_2=6\cdot10^{-11}$ și $[H^+]=4{,}9\ 10^{-9}$ sau $pH=8{,}3$.

Acest calcul se efectuează mai practic direct în pH, folosind mărimile $pK=-\log K$, a căror valoare poate fi găsită din tabele [1]:

$$-\log[H^+]=-\log\sqrt{K_1\cdot K_2};$$

de aci:

$$pH=\frac{1}{2}(pK_1+pK_2)=\frac{1}{2}(6{,}4+10{,}2)=8{,}3.$$

381. a) *4,6,* b) *9,9.*

Analog cu problema 380 avem:

a) $$pH=\frac{1}{2}(2{,}1+7{,}2)=4{,}6;$$

b) $$pH=\frac{1}{2}(7{,}2+12{,}7)=9{,}9.$$

---

[1]) Vezi la anexe sau *Lurie,* pag. 185, tab. 29.

382. *138,3%.*

La rezolvarea problemei de față nu se poate pleca numai de la o singură constantă de disociere a H_3PO_4, neglijînd disocierea lui (sau hidroliza anionilor săi) pînă la alte trepte. De aceea, scriem următorul sistem de ecuații care leagă concentrațiile diferiților ioni și molecule care se găsesc în soluție (în prima aproximație neglijăm creșterea de volum a soluției de titrat, în urma titrării).

1. $$[Na^+]=\frac{q}{100}\cdot 0{,}1,$$

unde q este cantitatea de soluție de lucru adăugată, în procente față de cantitatea ei în punctul de echivalență („procentul de neutralizare").

2. Dat fiind că soluția este electric neutră, adică suma sarcinilor tuturor cationilor este egală cu suma sarcinilor tuturor anionilor avem:

$$[Na^+]+[H^+]=[H_2PO_4^-]+2[HPO_4^{2-}]+3[PO_4^{3-}]+[OH^-].$$

3. Concentrația totală a acidului disociat și nedisociat este egală cu concentrația lui totală:

$$[H_3PO_4]+[H_2PO_4^-]+[HPO_4^{2-}]+[PO_4^{3-}]=0{,}1\ ;$$

4. $$\frac{[H^+]\cdot[H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]}=K_1.$$

5. $$\frac{[H^+]\cdot[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}=K_2.$$

6. $$\frac{[H^+]\cdot[PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]}=K_3.$$

Rezolvînd acest sistem de ecuații obținem:

$$q=\frac{100}{0{,}1}\left([OH^-]-[H^+]+0{,}1\cdot\frac{K_1\nu+2K_1K_2\nu^2+3K_1K_2K_3\nu^3}{1+K\nu+K_1K_2\nu^2+K_1K_2K_3\nu^3}\right), \qquad (1)$$

unde $\nu=\frac{1}{[H^+]}=10^{+7}$; $K_1=7{,}5\cdot10^{-3}$; $K_2=6{,}2\cdot10^{-8}$ și $K_3=2{,}2\cdot10^{-13}$.

Inlocuind aceste date în ecuație, obținem $q=138{,}3\%$.

In ecuațiile menționate s-a admis în primă aproximație că la titrare nu se produce o creștere de volum. Dacă se ține seama de aceasta, concentrația acidului $m=0{,}1$ din ecuații trebuie împărțită la această creștere de volum egală cu:

$$\frac{V_b+V_a}{V_a}=1+\frac{V_b}{V_a}=1+\frac{q\cdot n}{100\cdot N},$$

unde V_b este volumul bazei luate, V_a — volumul acidului adăugat, N — normalitatea soluției bazice de lucru, m — normalitatea acidului luat, în cazul de față, egală cu m).

Atunci, ţinînd seama de corecţia pentru creşterea de volum a soluţiei de titrat, în urma titrării, avem:

$$q' = q \cdot \frac{N}{N - [OH'] + [H^{\cdot}]} \qquad (2)$$

In cazul de faţă:

$$q' = 138,3 \cdot \frac{0,1}{0,1 - 10^{-7} + 10^{-7}} = 138,3\%.$$

383. *250,8%.*

Se rezolvă analog cu problema 382.

$$q = \frac{100}{m_1}\left([OH^-] - [H^+] + m_1 \cdot \frac{K_1 \nu + 2K_1K_2\nu^2}{1 + K_1\nu + K_1K_2\nu^2} + m_2 \cdot \frac{K_\nu}{1 + K\nu}\right),$$

unde m_1 — este molaritatea acidului oxalic, adică 0,1 (vezi la Anexe

$$K_1 = 5,9 \cdot 10^{-2}; \quad K_2 = 6,4 \cdot 10^{-5};$$

m_2 — molaritatea acidului acetic, adică 0,1.

$$K = 1,8 \cdot 10^{-5}$$

$$\nu = \frac{1}{[H^{\cdot}]} = 10^{+5}.$$

Inlocuind aceste date în ecuaţie obţinem:

$$q = 250,8\%$$

$$q' = 250,8 \cdot \frac{0,1}{0,1 - 10^{-9} + 10^{-5}} = 250,8\%.$$

384. *−0,64%.*

Problema se rezolvă analog cu problema 382. Din sistemul de ecuaţii aflăm eroarea de titrare:

$$\Delta = \frac{100}{m}\left([OH^-] - [H^+] + m \cdot \frac{K_1K_2\nu^2 + 2K_1K_2K_3\nu^3 - 1}{1 + K_1\nu + K_1K_2\nu^2 + K_1K_2K_3\nu^3}\right),$$

unde Δ este eroarea de titrare (în %), egală cu $q - 100$.

$m = \frac{1}{2} \cdot 0,1 = 0,05$ (în punctul de echivalenţă, volumul soluţiei de titrat este de două ori mai mare decît la începutul titrării).

$$K_1 = 7,5 \cdot 10^{-3}; \quad K_2 = 6,2 \cdot 10^{-8}; \quad K_3 = 2,2 \cdot 10^{-13};$$

$$H^+ = 5 \cdot 10^{-5}; \quad OH^- = 2 \cdot 10^{-10},$$

$$\nu = \frac{1}{[H^+]} = 2 \cdot 10^{+4}.$$

Inlocuind aceste date în ecuaţiile menţionate obţinem $\Delta = -0,64\%$.

385. *+0,56%.*

Excesul de alcali se consumă pentru neutralizarea NH_4Cl, care are în soluţie o reacţie acidă.

Problema se rezolvă cu ajutorul unui sistem de ecuaţii, analog cu problema 382.

$$1. \qquad [Na^+]=\frac{100+\Delta}{100}\cdot 0{,}05,$$

unde $0{,}05=\frac{1}{2}\cdot 0{,}01$, deoarece soluţia în punctul de echivalenţă are un volum de două ori mai mare decît la începutul titrării.

$$2. \qquad [NH_4^+]+[Na^+]+[H^+]=[Cl^-]+[OH^-],$$

unde $[Cl^-]=m_1+m_2$ (m_1 — molaritatea HCl şi m_2 — molaritatea NH_4Cl, egale cu 0,05).

$$3. \qquad [NH_4^+]+[NH_4OH]=\frac{1}{2}\cdot 0{,}1=0{,}05,$$

$$4. \qquad \frac{[NH_4OH]\cdot[H^+]}{[NH_4^+]}=K_{hidr}=\frac{10^{-14}}{1{,}8\cdot 10^{-5}}=5{,}6\cdot 10^{-10}$$

(vezi pag. 106).

Din acest sistem de ecuaţii obţinem:

$$\Delta=\frac{100}{m_1}\cdot\left([OH^-]-[H^+]+m_2\frac{K_{hidr}\cdot\nu}{1+K_{hidr}\cdot\nu}\right),$$

unde

$$\nu=\frac{1}{[H^+]}=\frac{1}{10^{-7}}=10^{+7}.$$

Inlocuind în această ecuaţie valorile numerice ale mărimilor, obţinem $\Delta=+0{,}56\%$.

386. $+0{,}36\%$.

Analog cu problema 385, avem:

$$\Delta=\frac{100}{m_{ox}\cdot m_{ac}}\cdot\left([OH^-]-[H^+]+m_{ox}\frac{2-K_1\nu}{1+K_1\nu+K_1K_2\nu^2}+m_{ac}\cdot\frac{1}{1+K\nu}\right),$$

unde m_{ox} este molaritatea acidului oxalic, egală în punctul de echivalenţă cu $\frac{1}{3}\cdot 0{,}1$; m_{ac} — molaritatea acidului acetic, egală în punctul de echivalenţă tot cu $\frac{1}{3}\cdot 0{,}1$; $K_1=5{,}9\cdot 10^{-2}$; $K_2=6{,}4\cdot 10^{-5}$; $K=1{,}8\cdot 10^{-5}$; $\nu=10^{+5}$.

Inlocuind aceste valori în ecuaţii, obţinem $\Delta=+0{,}36\%$.

387. *Metiloranj-galbenă*, $\alpha>95\%$; *fenolftaleină-incoloră*, $\alpha<5\%$.

388. *Galbenă.*

Intervalul de viraj al metiloranjului este 3,1—4,4.

389. *Cu intervalul de viraj intre 6,7—9,7* pH.

Analog cu problema 375, după $K_{HCOOH} = 2 \cdot 10^{-4}$ saltul la titrarea unei soluţii de HCOOH 0,1 n cu o soluţie de NaOH 0,1 n este cuprins în limitele de pH de la 6,7 la 9,7. Acest interval este cuprins de exemplu de următorii indicatori: roşu neutru (6,8—8); roşu de fenol (6,8—8), turnesol (5,8) şi fenolftaleină (8—10).

La titrarea cu metiloranj pînă la pH=4, eroarea (compară cu problema 376) va reprezenta 33%.

390. a) *Roşu de metil (4,4—6,2)*; b) *nitramină (11—13)*.

Punctul de echivalenţă şi virajul la titrarea soluţiei de HCl în prezenţa NH_4Cl vor fi aceleaşi ca şi la titrarea NH_4OH, iar la soluţia de NaOH în prezenţă de KCN, acelaşi ca la titrarea HCN (vezi rezolvarea problemei 375).

391. *24,5* ml.

Dacă se neglijează diferenţa dintre greutăţile echivalente ale Na_2CO_3 şi NaOH, se poate considera că în prezenţa metiloranjului, la titrarea carbonatului de sodiu se consumă aproximativ 4% din cantitatea totală de acid, adică aproximativ 25 0,04=1,0 ml. In prezenţă de fenolftaleină se titrează numai jumătate din carbonatul de sodiu (pînă la $NaHCO_3$). In felul acesta, la titrare se consumă $25 - \frac{1}{2} \cdot 1{,}0 = 24{,}5$ ml.

Dacă se ţine seama de diferenţa dintre greutăţile echivalente ale NaOH şi Na_2CO_3, problema se rezolvă în modul următor.

La titrare cu metiloranj, greutatea echivalentă a Na_2CO_3 este egală cu jumătate din greutatea moleculară, pe cînd la titrarea cu fenolftaleină ea este egală cu greutatea moleculară întreagă. De aceea, dacă se ia 100 g de alcali, el conţine, la titrarea cu metiloranj:

$$\frac{96}{NaOH} + \frac{4}{\frac{1}{2} \cdot Na_2CO_3} = a \text{ mval substanţă.}$$

iar la titrarea cu fenolftaleină, această cantitate este:

$$\frac{96}{NaOH} + \frac{4}{Na_2CO_3} = b \text{ mval substanţă.}$$

Raportul dintre volumul de acid consumat la titrarea în prezenţa fenolftaleinei şi volumul consumat la titrarea în prezenţa metiloranjului este egal cu raportul dintre b şi a.

In felul acesta:

$$x = 25 \cdot \frac{b}{a} = 24{,}6 \text{ ml.}$$

392. a) *Metiloranj — la neutralizarea pînă la KH_2PO_4;*
b) *Fenolftaleină — la neutralizarea pînă la K_2HPO_4;*
c) *Turnesol — în întregul interval de neutralizare, de la KH_2PO_4 la K_2HPO_4;*
d) *Roșu de fenol — în intervalul de neutralizare în proporție de 60—95% de la KH_2PO_4 la K_2HPO_4.*

După intervalele de viraj ale indicatorilor și după curba de titrare a H_3PO_4 se obțin următoarele viraje ale culorilor indicatorilor: metiloranjul devine galben la pH=4,4, adică la neutralizarea H_3PO_4 pînă la KH_2PO_4, fenolftaleina devine roșie la pH=10, adică la neutralizarea H_3PO_4 pînă la K_2HPO_3, turnesolul își schimbă treptat culoarea în întregul interval de titrare de la KH_2PO_4 pînă la K_2HPO_4 (de la pH=5 la pH=10), roșul de fenol va schimba culoarea din momentul neutralizării KH_2PO_4 în proporție de 60% (pH=6,8), pînă în momentul neutralizării lui pînă la K_2HPO_4 în proporție de 95% (pH=8,0).

393. $3{,}2 \cdot 10^{-12}$.

Dacă se notează în mod convențional indicatorul cu formula ROH, atunci $K=\frac{[R^+][OH^-]}{[ROH]}$. In punctul mijlociu al intervalului, indicatorul este disociat în proporție de 50% și deci $[R^+]=[ROH]$ și $K=[OH^-]$. Dat fiind că pH=2,5 și pOH=14—2,5=11,5, avem —log $K=11{,}5$; de aci $K=3{,}2 \cdot 10^{-12}$.

394. $4 \cdot 10^{-6}$.

Culoarea albastră a timolftaleinei (intervalul 9,4—10,6), arată că pH-ul soluției este mai mare decît 10,6; absența culorii nitraminei (intervalul 11—13), arată că pH-ul soluției este mai mic decît 11.

In felul acesta se poate admite că pentru o soluție 0,1 n, pH ≈ 10,8 și deci $[OH^-]=6{,}3 \cdot 10^{-4}$; atunci constanta de disociere a bazei ROH este:

$$K=\frac{[R^+][OH^-]}{[ROH]}=\frac{[OH^-]^2}{[ROH]}=\frac{(6{,}3\cdot 10^{-4})^2}{0{,}1}=4 \cdot 10^{-6}.$$

3. METODELE DE OXIDARE ȘI REDUCERE

Echivalenți

395. a) *31,61* (5); *52,68* (3);
b) *49,04* (6);
c) *64,73* (3); *97,1* (2);
d) *21,01* (3); *63,02* (1);
e) *126,9* (1);
f) *248,2* (1);
g) *63,03*; *63,03* (2);
h) *17,01*; *17,01* (2);
i) *392,15* (1);
j) *55,85*; *55,85*; *55,85* (1).

In paranteze sînt date numerele echivalenților-gram la 1 mol-g (1 ion-g).

La dizolvare în acid, fierul metalic se oxidează la fier bivalent (sau trivalent) (greutatea echivalentă 27,2 sau 18,62); dat fiind însă că determinarea lui se face prin titrarea Fe^{2+} pînă la Fe^{3+}, greutatea echivalentă este egală cu greutatea atomică 55,5. Greutățile echivalente ale Fe^{2+} și Fe^{3+} sînt de asemenea egale cu 55,85 și 55,85, (atît în reacția cu un reducător, de exemplu cu KJ, cît și cu un oxidant, după reducerea prealabilă pînă la Fe^{2+}, Fe^{3+} primește sau cedează un electron).

396.

a) *79,85* (2);
b) *20,04* (2) (1 atom Ca este echivalent cu 1 ion $C_2O_4^{2-}$, care la oxidare cedează $KMnO_4$ doi electroni);
c) *23,00* (2);
d) *13,91* (6);
e) *17,34* (3);
f) *10,99* (5);
g) *16,48* $\left(\frac{10}{3}\right)$ (titrarea merge pînă la MnO_2. $3Mn^{2+}$ sînt echivalenți cu $2MnO_4^-$ care se consideră de obicei ca 10 echivalenți);
h) *50,91* (1) (în reacția cu Fe^{2+}, valența vanadiului se modifică de la 5 la 4);
i) *63,57* (1);
j) *2,248* (12) (1 Al^{3+} este echivalent cu $3C_9H_7ON$, adică 12 atomi de J);
k) *3,04* (8) (compară cu Al^{3+});
l) *43,47* (2);
m) *126,9* (1);
n) *61,45* (2) și *69,45* (2);
o) *60,88* (2);
p) *16,03* (2) (la oxidarea cu iod, SO_2 primește doi electroni și trece în SO_4^{2-});
r) *16,03* (2) (la oxidarea cu iod, H_2S primește doi electroni și trece în S^0);
s) *32,02* (3) ($1SO_4^{2-}$ este echivalent cu $1CrO_4^{2-}$ sau $3J^-$);
t) *32,03* (2);
u) *69,07* (3) ($1Pb^{2+}$ este echivalent cu $1CrO_4^{2-}$ sau $3J^-$);
v) *32,50* (12) (JO_3^- este echivalent cu $6J^-$).

In paranteze se dă numărul echivalenților-gram la 1 mol-g (1 ion-g).

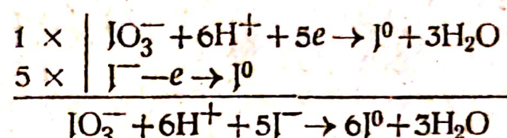
Trebuie să se remarce că acest număr nu este de obicei egal cu valența ionului și că greutatea echivalentă a unei substanțe depinde de metoda de determinare a ei.

De exemplu, greutatea echivalentă a CrO_4^{2-}, deși este bivalent, nu este egală cu jumătate din greutatea ionică ci cu o treime, deoa-

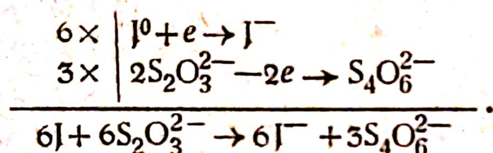


rece ionul CrO_4^{2-} pune în libertate din KJ 3 atomi de iod și deci în reacția de titrare a iodului cu tiosulfat, ionul CrO_4^{2-} corespunde la 3 electroni.

Greutatea echivalentă a $KH(JO_3)_2$ este egală cu $\frac{1}{12}$ din greutatea moleculară și nu cu $\frac{1}{10}$, deși în reacția cu KJ, ionul JO_3^- primește 5 electroni și nu 6; acest lucru se datorește faptului că în reacția JO_3^- cu KJ se pun în libertate 6 atomi de iod și deci în reacția de titrare a iodului cu tiosulfat, ionul JO_3^- corespunde la 6 electroni:



și mai departe:



Calculele la prepararea soluțiilor de lucru

397. a) *0,005200;* b) *0,1060* n; c) *0,01769* m; d) *0,01346* g J/ml.

a) $$T = \frac{5{,}200}{1000} = 0{,}005200;$$

b) $$N = \frac{5{,}200}{{}^1/_6 K_2Cr_2O_7} = 0{,}1060;$$

c) $$M = \frac{5{,}200}{K_2Cr_2O_7} = 0{,}01769;$$

$$M = \frac{1}{6} N.$$

d) $$T_{K_2Cr_2O_7/J} = 0{,}1060 \cdot \frac{J}{1000} = 0{,}01346.$$

398. a) *32,3* g; b) *38,2* g.

a) $1{,}300 \cdot 0{,}1 \cdot Na_2S_2O_3 5H_2O = 32{,}3$ g.

b) $1300 \cdot 0{,}01500 \cdot \frac{Na_2S_2O_3 5H_2O}{J} = 38{,}2$ g.

399. a) *0,02020*; b) *0,003193*; c) *0,0008080*; d) *0,005641*.

a) Deoarece 1 greutate moleculară a $KMnO_4$ reprezintă 5 greutăți echivalente avem:

$$M_{KMnO_4} = {}^1/_5\ N = {}^1/_5\ 0{,}1010 = 0{,}02020.$$

b) $$T_{KMnO_4} = 0{,}1010 \cdot \frac{{}^1/_5 KMnO_4}{1000} = 0{,}003193.$$

c) Titrul $KMnO_4$ în raportul cu oxigenul reprezintă numărul de grame de oxigen echivalent cu 1 ml soluție, Greutatea echivalentă a oxigenului este egală cu 8,000; deci:

$$T_{KMnO_4/O_2} = 0{,}1010 \cdot \frac{8{,}000}{1000} = 0{,}0008080.$$

c) $$T_{KMnO_4/Fe} = 0{,}1010\ \frac{Fe}{1000} = 0{,}005641.$$

400. *0,3363* n.

In reacția de oxidare, la o moleculă de HNO_3 revin 3 electroni primiți.

401. *16,99* n:

$$N = \frac{1{,}185 \cdot 1000 \cdot 30{,}1}{{}^1/_3 HNO_3 \cdot 1000} = 16{,}99\ \text{n}.$$

Trebuie să se remarce că în reacțiile de neutralizare, normalitatea acidului azotic este de trei ori mai mică, adică 5,66.

402. *1,117*%/ml.

$$1 \cdot 0{,}1000 \cdot Fe \cdot \frac{100}{500} = 1{,}117\%/\text{ml}.$$

403. *0,1727* n.

$$\frac{1{,}56}{{}^1/_6 K_2Cr_2O_7} + 0{,}400 \cdot 0{,}0365 \cdot 6 + 0{,}250 \cdot 0{,}213 = 0{,}1727\ \text{n}.$$

404. *0,85* g.

Soluția trebuie să conțină la 1 l în total 0,050 val As_2O_3 și $NaNO_2$:

$$\frac{x}{\frac{1}{2} NaNO_2} + \frac{1{,}25}{\frac{1}{4} As_2O_3} = 0{,}050;$$

de aci:

$$x = 0{,}85\ \text{g}.$$

Deși soluția va conține doi reducători diferiți, la titrarea unui oxidant oarecare (de exemplu MnO_4^-) vor intra în reacție ambele

substanțe și deci 1 l din această soluție va reduce 0,050 vali substanță de titrat.

405. *Pînă la 1675* ml.

Numărul de grame de fier, care corespund soluției înainte și după diluare nu se schimbă:

$$\frac{1500 \cdot 0{,}1 \cdot Fe}{1000} = x \cdot 0{,}005000\,;$$

de aci $x = 1675$ ml.

406. *12,8* ml.

$$1300 \cdot 0{,}00450 + x \cdot 0{,}0559 = (1300 + x) \cdot 0{,}00500,$$

unde 0,0559 este $T_{K_2Cr_2O_7/Fe}$ pentru soluție 1 n, (greutatea atomică a fierului este 55,9).

De aci:

$$x = 1300 \cdot \frac{5-4{,}5}{55{,}9-5} = 12{,}8 \text{ ml}.$$

(Compară cu rezolvarea problemei 20).

Titrarea directă

407. *264* mg.

$$x = 20 \cdot 0{,}1040 = 2{,}08 \text{ ech-mg sau } 2{,}08 \cdot J = 264 \text{ mg}.$$

408. *134* mg.

$$20 \cdot 0{,}1 = 2 \text{ ech-mg} \quad \text{sau} \quad 2 \cdot \frac{1}{2} Na_2C_2O_4 = 134 \text{ mg}.$$

409. a) *0,0814* n; b) *0,004548* g Fe/ml.

a) $$N_{KMnO_4} = \frac{113{,}3}{\frac{1}{2} Na_2C_2O_4 \cdot 20{,}75} = 0{,}0814\,;$$

b) $$T_{KMnO_4/Fe} = 0{,}0814 \cdot \frac{Fe}{1000} = 0{,}004548.$$

410. a) *0,1074* n; b) *0,01362* g J/ml.

411. a) *0,1212* n; b) *0,01538* g J/ml.

a) $$N = 0{,}1135 \cdot \frac{21{,}35}{20{,}00} = 0{,}1212\,;$$

b) $$T_J = 0{,}1212 \cdot \frac{J}{1000} = 0{,}01538.$$

412. *0,0874* n.
(Se rezolvă analog cu problema 411).
413. *0,01333* g:

$$T_{Na_2S_2O_3/J}=\frac{25\cdot 0,0008112\cdot J}{\frac{1}{2}O\cdot 24,14}=0,01333.$$

414. a) *0,01473*; b) *0,005924*; c) *0,01182*.
Este mai practic să se calculeze mai întîi titrul soluţiei în raport cu cuprul, iar apoi să se recalculeze titrul în raport cu $Na_2S_2O_3$ şi cu J:

a) $$T_{Na_2S_2O_3/Cu}=\frac{0,1250}{21,10}=0,005924;$$

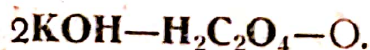
b) $$T_{Na_2S_2O_3}=T_{Na_2S_2O_3/Cu}\cdot\frac{Na_2S_2O_3}{Cu}=0,01473;$$

c) $$T_{Na_2S_2O_3/J}=T_{Na_2S_2O_3/Cu}\,\frac{J}{Cu}=0,01182.$$

415. *0,0001458* g Mn/ml:

$$T_{Na_2AsO_3/Mn}=\frac{0,3125\cdot 1,05}{22,50\cdot 100}=0,0001458.$$

416. *0,0007570* g oxigen la ml.
2 moli KOH sînt echivalenţi cu 1 mol $H_2C_2O_4$, iar 1 mol $H_2C_2O_4$ este echivalent cu 1 atom oxigen:



$$2KOH—H_2C_2O_4—O.$$

Se poate omite calcularea $H_2C_2O_4$, exprimind direct KOH în oxigen:

$$T_{KMnO_4/O}=21,16\cdot 0,01234\cdot\frac{\frac{1}{2}O}{KOH}\cdot\frac{20}{50\cdot 19,67}=0,0007570.$$

417. a) *20,9* ml; b) *35,7* ml:

a) $$\frac{200}{\frac{1}{2}Na_2C_2O_4\cdot 0,1}=20,9\ ml;$$ b) $$\frac{400\cdot 0,50}{Fe\cdot 0,1}=35,7\ ml.$$

418. *50,4%*:

$$17,20\cdot 0,1117\cdot Fe\cdot\frac{100}{213,3}=50,4\%.$$

419. De la *230* la *340* mg.
Pentru 20 ml, substanţa trebuie să aibă o greutate de:

$$\frac{20\cdot 0,1\cdot\frac{1}{2}Fe_2O_3}{0,70}=230\ mg.$$

Pentru 50 ml, proba cintărită va fi odată și jumătate ori mai mare, adică 340 mg.

420. *14,5%*:

$$x = 0{,}1031 \cdot 10{,}20 \cdot \frac{1}{3}\ \mathbf{Pb} \cdot \frac{100}{5000} = 14{,}5\%.$$

421. *400* mg.

$$x = 0{,}1 \cdot \frac{1}{2}\ Fe_2O_3 \cdot \frac{100}{2} = 400\ \text{mg}.$$

422. *0,40%*.

1 mval din oricare substanță a soluției de lucru (atît Na_3AsO_3, cît și $NaNO_2$) reduce MnO_4^-, într-o cantitate care corespunde la 10,99 mg Mn ($^1/_5$ din greutatea atomică). De aceea:

$$x = 0{,}0300 \cdot 12{,}4 \cdot 10{,}99 \cdot \frac{100}{1021} = 0{,}40\%.$$

423. *0,033%*.

$$x = \frac{0{,}00662 \cdot 1{,}6 \cdot \mathbf{S} \cdot 100}{2J \cdot 4{,}00} = 0{,}033\%.$$

424. *17,98%*:

$$x = 0{,}006500 \cdot 14{,}10 \cdot \frac{100}{0{,}5100} = 17{,}98\%.$$

425. *78,4%*.

(Se rezolvă analog cu problema 424).

426. *92,55%*.

$$x = 24{,}18 \cdot 0{,}0008112 \cdot \frac{\frac{1}{2}\ Fe_2O_3}{\frac{1}{2}\ O} \cdot \frac{100}{0{,}2115} = 92{,}55\%.$$

In cazul de față nu se cere să se calculeze nici cantitatea de $KMnO_4$, nici cantitatea de Fe.

427. *79,8%*.

Analog cu problema 426, calculul trebuie efectuat numai după greutățile echivalente ale $CaCO_3$ și Fe.

428. *37,0%*.

1 mol As_2O_3 reduce 4 atomi de clor și de aceea:

$$x = 36{,}50 \cdot 0{,}025 \cdot 4 \cdot Cl\ \frac{250}{25} \cdot \frac{100}{3500} = 37{,}0\%.$$

429. *1,41%*.

$$x = 18{,}0 \cdot 1{,}010 \cdot 0{,}0102 \cdot \frac{1}{2}\ \mathbf{S} \cdot \frac{100}{210} = 1{,}41\%.$$

430. a) *13,98%*; b) *9,94%*.

a) $\% Sb = 21{,}20 \cdot 0{,}1105 \cdot \frac{1}{2} \textbf{Sb} \cdot \frac{100}{1020} = 13{,}98\%$.

b) $\% Sn = 16{,}90 \cdot 0{,}00600 \cdot \frac{100}{1{,}020} = 9{,}94\%$.

431. *Fe_3O_4*.

Greutatea echivalentă a oxidului este egală cu $\frac{1000 \cdot 0{,}1000}{13{,}05 \cdot 0{,}0993} = 77{,}2$, ceea ce corespunde formulei Fe_3O_4.

432. a) *8,02% Fe_2O_3* şi *19,96% Al_2O_3*.

b) pentru *Fe_2O_3 + 0,88%*; pentru *Al_2O_3 + 1,12%*;

c) „ *Fe_2O_3 + 2,64%*; „ *Al_2O_3 + 1,64%*;

a) $\% Fe_2O_3 = 7{,}96 \cdot 0{,}1011 \cdot \frac{1}{2} \mathbf{Fe_2O_3} \cdot \frac{100}{801{,}0} = 8{,}02$;

$$\% \text{ „sesquioxizi"} = \frac{224{,}1}{801{,}0} \cdot 100 = 27{,}98$$

$$\% Al_2O_3 = 27{,}98 - 8{,}02 = 19{,}96.$$

b) pentru Fe_2O_3, $\Delta = 100 \dfrac{\frac{1}{2} Fe_2O_3}{\frac{1}{2} V_2O_5} = +0{,}88\%$;

pentru Al_2O_3, $\Delta = -0{,}88 + 1{,}00 = +0{,}12\%$

c) pentru Fe_2O_3, $\Delta = 1{,}00 \cdot \dfrac{\frac{1}{2} Fe_2O_3}{\frac{1}{6} V_2O_5} = +2{,}64\%$.

pentru $Al_2O_3 = -2{,}64 + 1{,}00 = -1{,}64\%$.

Trebuie să se remarce faptul că în ambele cazuri (b şi c), rezultatul determinării fierului este mai mare decît valorile reale, iar rezultatul determinării aluminiului este în primul caz mai mare decît valoarea reală, iar în al doilea mai mic. Trebuie să se ţină seama însă că vanadiul bivalent este nestabil şi se oxidează uşor în aer şi de aceea, în cazul reducerii lui cu zinc, erorile vor fi mai mici decît s-a calculat.

Titrarea excesului

433. *1,96%*.

$$x = \frac{(25{,}00 \cdot 0{,}1200 - 5{,}00 \cdot 0{,}1100) \cdot {}^1/_6 KClO_3 \cdot 100}{2{,}50 \cdot 1{,}02 \cdot 1000} = 1{,}96\%.$$

434. *0,17%.*

$$x = 0{,}000802 \cdot \left(20 - \frac{5{,}10}{1{,}022}\right) \cdot \frac{100}{7{,}12} = 0{,}17\%.$$

435. *0,78%.*

$$(24{,}10 - 8{,}10) \cdot 0{,}0005100 \cdot \frac{100}{1{,}050} = 0{,}78\%.$$

436. *20,96%.*

$$(24{,}10 - 5{,}00) \cdot 4 \cdot 0{,}1025 \cdot \frac{1}{2}\,\mathrm{CaO} \cdot \frac{100}{1048} = 20{,}96\%.$$

437. *155* mg.

$$0{,}1075 \cdot (30{,}0 - 5{,}0 \cdot 1{,}025) \cdot \frac{\frac{1}{2}\,\mathrm{MnO_2}}{0{,}75} = 155 \text{ mg}.$$

438. a) *0,001546* g Cr/ml; b) *0,08919* n; c) *0,01316* g/ml.

a) $$T_{KMnO_4/Cr} = \frac{2{,}10 \cdot 1{,}48}{100 \cdot (24{,}3 - 4{,}2)} = 0{,}001546;$$

b) $$N_{KMnO_4} = \frac{0{,}001546 \cdot 1000}{{}^1/_3\mathrm{Cr}} = 0{,}08919;$$

c) $$T_{FeSO_4} = \frac{0{,}08919 \cdot 24{,}3 \cdot \mathrm{FeSO_4}}{25{,}0 \cdot 1000} = 0{,}01316.$$

439. *Aproximativ 50* ml.

Cantitatea de oxigen care corespunde volumului căutat de soluție de $FeSO_4$ trebuie să fie egală cu cantitatea totală de oxigen activ în $KClO_3$ și $KMnO_4$.

$$0{,}100 \cdot x \cdot \frac{1}{2}\,\mathrm{O} = 102 \cdot 0{,}35 + 5 \cdot 0{,}81 \text{ mg}.$$

De aci $x \simeq 50$ ml.

440. a) *93,4%*; b) *2,8%.*

In 25 ml din soluția inițială, cantitatea totală de $Na_2S \cdot 9H_2O$ și $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ este:

$$(50 \cdot 0{,}1050 - 12{,}91 \cdot 0{,}1010) = 3{,}946 \text{ mval}.$$

cantitatea de $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ în acest volum de soluție reprezintă:

$$5{,}65 \cdot 0{,}010 \cdot 2 \cdot \frac{25}{50} = 0{,}057 \text{ mval}.$$

Deci, cantitatea de $Na_2S \cdot 9H_2O$ este:

$$3{,}946-0{,}057=3{,}889 \text{ mval.}$$

In felul acesta:

a) $$\%Na_2S \cdot 9H_2O=3{,}889 \cdot \frac{1}{2}(\mathbf{Na_2S_29H_2O})\frac{500 \cdot 100}{25 \cdot 10000}=93{,}4;$$

b) $$\%Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O=0{,}057 \cdot (\mathbf{Na_2S_2O_35H_2O})\frac{500 \cdot 100}{25 \cdot 10000}=2{,}8.$$

441. a) *92,8%*; b) *3,0%*.

Conținutul total de $NaHSO_3$ și Na_2SO_3 (sau conținutul total de SO_2) în substanță cîntărită, după datele titrării SO_2 cu iod, reprezintă:

$$(24{,}20-1{,}34) \cdot 0{,}1002 \cdot \frac{200}{25}=18{,}32 \text{ ech-mg.}$$

Conținutul de bisulfit ($NaHSO_3$), după datele titrării cu soluție de NaOH, reprezintă:

$$22{,}3 \cdot 0{,}1000 \cdot \frac{200}{50}=8{,}92 \text{ ech-mg.}$$

S-ar părea (prin analogie cu problema precedentă, cît și cu problemele 353, 433, etc.), că numărul echivalenților-miligram de Na_2SO_3 trebuie să fie egal cu diferența dintre aceste două cantități, adică cu:

$$18{,}32-8{,}92=9{,}40 \text{ mval.}$$

Acest lucru ar fi just, dacă greutatea echivalentă a $NaHSO_3$ ar rămîne aceeași, atît în reacția de oxido-reducere, cit și în reacția de neutralizare. In realitate însă, în reacția de neutralizare, greutatea moleculară a $NaHSO_3$ reprezintă *un* echivalent, iar în reacția de oxido-reducere — *doi* echivalenți, și de aceea, numărul echivalenților miligram de Na_2SO_3 în substanța cîntărită este:

$$18{,}32-2 \cdot 8{,}92=0{,}48.$$

Deci:

a) $$\%NaHSO_3=8{,}92 \cdot \mathbf{NaHSO_3} \cdot \frac{100}{1000}=92{,}8;$$

b) $$\%Na_2SO_3=0{,}48 \cdot \frac{1}{2}\mathbf{Na_2SO_3} \cdot \frac{100}{1000}=3{,}0.$$

442. *14,3% $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ și 81,9% $KHC_2O_4 \cdot H_2O$.*

Notînd cu x conținutul procentual de $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ și cu y conținutul procentual de $KHC_2O_4 \cdot H_2O$, putem scrie două ecuații:

$$1.\quad \frac{1200}{100}\cdot\left(\frac{x}{\frac{1}{2}\,H_2C_2O_4 2H_2O}+\frac{y}{KHC_2O_4H_2O}\right)=37{,}80\cdot 0{,}2500.$$

$$2.\quad \frac{400}{100}\cdot\left(\frac{x}{\frac{1}{2}\,H_2C_2O_4 2H_2O}+\frac{y}{\frac{1}{2}\,KHC_2O_4H_2O}\right)=43{,}10\cdot 0{,}1250$$

(fracțiile din paranteze exprimă numărul de echivalenți-miligram la 100 mg substanță).

Din aceste ecuații $x=14{,}3\%$, $y=81{,}9\%$.

Trebuie să remarcăm că greutatea echivalentă a $KHC_2O_4\cdot H_2O$ este egală în prima ecuație cu greutatea moleculară, iar în a doua ecuație cu jumătate din aceasta. Tocmai datorită acestui fapt, se poate determina compoziția amestecului prin metoda de analiză menționată, deoarece, în caz contrar, cele două ecuații ar fi identice.

Prin metoda de analiză menționată, nu se poate, evident, determina conținutul de $NaHC_2O_4$ și KHC_2O_4 într-un amestec al acestor săruri cu impurități indiferente, deoarece la trecerea de la reacțiile de oxidare la reacțiile de neutralizare, numărul echivalenților în moleculă variază în același fel pentru ambele săruri și ecuațiile vor fi de asemenea identice. Compoziția unui amestec de $H_2C_2O_4$ și $Na_2C_2O_4$ se determină ușor, deoarece la titrarea cu alcalii reacționează numai $H_2C_2O_4$, iar la titrare cu $KMnO_4$, ambele substanțe.

De altfel, trebuie avut în vedere că la analiza unor astfel de amestecuri, rezultatul arată numai conținutul ionilor $C_2O_4^{2-}$ și H^+ și nu conținutul de săruri. Modul cum se repartizează acești ioni în săruri rămine de obicei necunoscut. De aceea, conținutul de săruri se poate calcula numai convențional, în funcție de excesul unora sau altora dintre ioni. Astfel, în cazul unui exces de $C_2O_4^{2-}$, se poate admite că amestecul este format din $Na_2C_2O_4$ și $NaHC_2O_4$ iar în cazul unui exces de H^+, din $NaHC_2O_4$ și $H_2C_2O_4$.

443. *79,5% H_2SO_4; 19,9% SO_3; 1,50% SO_2.*

Dacă se notează cu x conținutul procentual de H_2SO_4, cu y conținutul procentual de SO_3 și cu z, conținutul procentual de SO_2, iar cu formulele respective greutățile moleculare, se pot scrie 3 ecuații:

$$1.\quad 42{,}4\cdot 0{,}1000=\frac{2000\cdot 50}{500\cdot 100}\cdot\left(\frac{x}{\frac{1}{2}\,H_2SO_4}+\frac{y}{\frac{1}{2}SO_3}+\frac{z}{SO_2}\right)$$

(fracțiile din paranteză reprezintă numărul de echivalenți-miligram la 100 mg substanță):

$$2.\quad 1{,}85\cdot 0{,}1010=\frac{2000}{500}\cdot\frac{100}{100}\cdot\frac{z}{\frac{1}{2}SO_2};$$

$$3.\quad x+y+z=100.$$

Din rezolvarea acestor trei ecuații avem:

$$x=79,5\%;\quad y=19,0\%;\quad z=1,50\%.$$

444. *0,1770* n (adică normalitatea a crescut cu 1%).

La descompunerea soluției de tiosulfat, în loc de 1 mol $Na_2S_2O_3$ se formează 1 mol $NaHSO_3$. La titrare, o moleculă de $Na_2S_2O_3$ reacționează cu un atom de J, iar o moleculă de $NaHSO_3$, cu doi atomi de J.

In felul acesta, prin descompunere, 1% $Na_2S_2O_3$ dă o cantitate de $NaHSO_3$, echivalentă cu 2% $Na_2S_2O_3$. Deci, normalitatea soluției va crește cu 2—1=1% și va fi:

$$0,1752\cdot\frac{100+1}{100}=0,1770.$$

Potențialul de oxido-reducere la titrare

445. a) *825* mV, b) *—101* mV.

a) $$[Fe^{3+}]=\frac{18\cdot 0,1}{20+18};\quad [Fe^{2+}]=\frac{(20-18)\cdot 0,1}{20+18}$$

$$E=770-58\log\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}=770-58\log\frac{2}{18}=825\text{ mV}$$

b) Analog cu p. „a"

$$E=-710-\frac{58}{2}\cdot\log\frac{[AsO_2^-]\cdot[OH^-]^4}{[AsO_4^{3-}]}=$$

$$=-710-\frac{58}{2}\log\frac{2\cdot(10^{-5})^4}{18}=-101\text{ mV}.$$

446. a) *844* mV; b) *1495* mV.

a) $$E=770-58\cdot\log\frac{5}{95}=844.$$

b) $$E=1510-\frac{58}{5}\log\frac{100}{5}=1495.$$

447. De la *940* mV la *1470* mV.

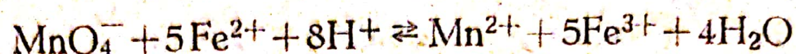
Saltul la titrare corespunde unei variații a cantității de $KMnO_4$ cu $\mp$0,1% în jurul punctului de echivalență (1 picătură).

$$E_1=770-58\log\frac{0,1}{99,9}\cong 940\text{ mV}$$

$$E_2=1510-\frac{58}{5}\log\frac{100}{0,1}=1470\text{ mV}.$$

448. *1390* mV.

Din ecuaţia reacţiei de titrare:



$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

rezultă că în punctul de echivalenţă, concentraţia ionilor Mn^{2+} (ioni-g/l) este de 5 ori mai mică decît concentraţia ionilor Fe^{3+}, adică:

$$[Mn^{2+}] = \frac{1}{5}[Fe^{3+}].$$

Concentraţiile Fe^{2+} şi MnO_4^- în acest punct sînt infime, dar din cauza unei oarecari reversibilităţi a reacţiei, ele nu sînt egale cu zero. Totodată, şi după ecuaţia reacţiei:

$$[MnO_4^-] = \frac{1}{5}[Fe^{3+}].$$

Dat fiind că aceste concentraţii în punctul de echivalenţă nu sînt cunoscute, potenţialul de oxido-reducere în acest punct nu poate fi calculat numai din ecuaţia lui Nernst. Pentru calcularea potenţialului trebuie să se rezolve un sistem de două ecuaţii:

$$E = 1510 - \frac{58}{5}\log\frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-]\cdot[H^+]^8}$$

şi

$$E = 770 - 58\log\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}.$$

In prima ecuaţie

$$\log\frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-]\cdot[H^+]^8} = \log\frac{{}^1/_5[Fe^{3+}]}{{}^1/_5[Fe^{2+}]} - \log[H^+]^8 =$$

$$= -\log\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} + 8pH.$$

In felul acesta, prima ecuaţie se transformă în ecuaţia:

$$E = 1510 + \frac{58}{5}\log\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} - 8pH.$$

Rezolvînd această ecuaţie împreună cu a doua în raport cu E, obţinem pentru $pH = 0$ (adică pentru o soluţie de acid 1 n):

$$E = \frac{1510 + \frac{1}{5}770}{1 + \frac{1}{5}} = 1390 \text{ mV}.$$

449. -8%.

$E=830$ mV corespunde cantității de $FeSO_4$ titrată incomplet (în punctul de echivalență $E=1390$ mV — vezi problema 448). De aceea trebuie să se ia ecuația potențialului reacției $Fe^{2+} - e \rightarrow Fe^{3+}$.

Notînd eroarea de titrare (excesul de $KMnO_4$) cu $+\Delta\%$ $KMnO_4$, adică restul de $FeSO_4$ cu $-\Delta\%$, se obține ecuația:

$$830 = E_0 - 58 \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} = 770 - 58 \log \frac{-\Delta}{100-(-\Delta)} .$$

De aci $\Delta = -8\%$.

Problema de față poate fi rezolvată, folosindu-se formula erorilor de titrare, valabilă pentru orice punct al titrării (atît înaintea punctului de echivalență, cît și după el):

$$\Delta = 100 \cdot \frac{o-r}{1+r}.$$

Valorile lui o și r pentru această formulă se găsesc din ecuațiile:

$$\log o = \frac{\nu_{ox}}{58} \cdot (E - E_{ox}) + h\,\text{pH}; \quad \log r = \frac{\nu_R}{58} \cdot (E_R - E) - h\,\text{pH};$$

(ν — este numărul de electroni care corespunde unui ion după ecuația iono-electronică, iar h — numărul ionilor de hidrogen după aceeași ecuație).

Această formulă pentru Δ se deduce din sistemul de ecuații care leagă concentrațiile ionilor între ele și cu potențialul de oxido-reducere (vezi problemele 450 și 451).

In cazul de față:

$$\nu_{ox} = 5; \quad \nu_R = 1; \quad E_{ox} = 1510; \quad E_R = 770$$

atunci, pentru $[H^+] = 1{,}0$, adică pentru $\text{pH} = 0$ avem:

$$\log o = -59; \quad o = 10^{-59}; \quad \log r = -1{,}04; \quad r = 9{,}1 \cdot 10^{-2},$$

și deci:

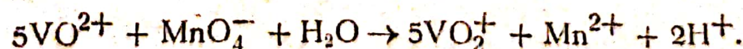
$$\Delta = 100 \cdot \frac{10^{-59} - 9{,}1 \cdot 10^{-2}}{1 + 9{,}1 \cdot 10^{-2}} = -8{,}4\%.$$

450. *99,91%*.

Ecuațiile reacțiilor sînt:



$$5\,Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O.$$



$$5VO^{2+} + MnO_4^- + H_2O \rightarrow 5VO_2^+ + Mn^{2+} + 2H^+.$$

Pentru orice punct al titrării avem următorul sistem de ecuații:

1. $[Fe^{2+}] + [Fe^{3+}] = 0{,}1;$

2. $[VO^{2+}] + [VO_2^+] = 0{,}1;$

3. $$[Mn^{2+}] + [MnO_4^-] = \frac{x}{100} \cdot 0{,}1 \cdot \frac{1}{5};$$

4. $$5[Fe^{3+}] = [MnO_4^-].$$

Apoi din ecuaţia lui Nernst:

5. $$\log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} (= \log r_1) = \frac{1}{58}(770-900) = -2{,}24, \text{ adică}$$

$$r_1 = 5{,}7 \cdot 10^{-3};$$

6. $$\log \frac{[VO^{2+}]}{[VO_2^+]} (= \log r_2) = \frac{1}{58}(1000 - 900) + 2 \cdot 0{,}3 = +2{,}32, \text{ adică}$$ $r_2 = 209$;

7. $$\frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} (\log o) = \frac{5}{58}(9000-1500) + 8 \cdot 0{,}3 = -51, \text{ adică } o = 10^{-51}.$$

Din acest sistem de ecuaţii aflăm:

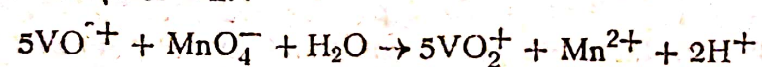
$$x = 100\left(\frac{1+o}{1+r_1} + \frac{5 \cdot 1}{1 \cdot 5} : \frac{0{,}1}{0{,}1} \cdot \frac{1+o}{1+r_2}\right)$$

şi, inlocuind valorile lui o, r_1 şi r_2, obţinem $x = 99{,}91\ ^0/_0$.

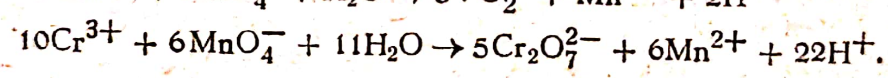
Dacă se calculează x pentru titrarea Fe^{2+} cu permanganat in absenţa VO^{2+} pînă la acelaşi potenţial $-E = 900$ mV, diferenţa reprezintă $0{,}5^0/_0$.

451. *—3,3 $^0/_0$.*

Ecuaţiile reacţiilor sint:



$$5VO^{2+} + MnO_4^- + H_2O \rightarrow 5VO_2^+ + Mn^{2+} + 2H^+$$



$$10Cr^{3+} + 6MnO_4^- + 11H_2O \rightarrow 5Cr_2O_7^{2-} + 6Mn^{2+} + 22H^+.$$

Scriind sistemul de ecuaţii la fel ca la rezolvarea problemei 450 obţinem:

$$\Delta = 100 \cdot \frac{o - r_1}{1 + r_1} + \frac{\alpha_1 \cdot \beta_2}{\beta_1 \cdot \alpha_2} \cdot \frac{m_2}{m_1} \cdot \frac{1 + o}{1 + r_2},$$

unde α şi β sint coeficienţii ecuaţiilor.

In cazul de faţă:

$$\log o = \log \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} = \frac{5}{58}(1120-1510) + 8 \cdot 0{,}3 = -32,$$

adică $o = 10^{-32}$

$$\log r_1 = \log \frac{[VO^{2+}]}{[VO_2^+]} = \frac{1}{58}(1000-1120) + 2 \cdot 0{,}3 = -1{,}47,$$

adică $r_1 = 0{,}034$.

$$\log r_2 = \log \frac{[Cr^{3+}]^2}{[Cr_2O_7^{2-}]} = \frac{6}{58}(1360-1120) + 2 \cdot 0{,}3 = +26,$$

adică $r_2 = 10^{26}$.

Inlocuind aceste valori in ecuaţia dată mai sus şi rezolvind-o, obţinem $\Delta = -3{,}3^0/_0$.

452. *Cu intervalul E cuprins între 940 și 1330* mV.

Acest interval este egal cu saltul la titrare care poate fi calculat (analog cu problema 447) după E_0 — pentru $Fe^{\cdot\cdot}$ — 770 mV și pentru $K_2Cr_2O_7$ — 1360 mV.

După tabela indicatorilor de oxido-reducere (Lurie, pag. 212—224)[1], acest interval corespunde multor indicatori, de exemplu: feroina (+1140 mV); acidul fenilantranilic (+1080 mV); erioglucina (+990 mV).

De obicei pentru reducerea influenței ionilor Fe^{3+}, ei se leagă prin ioni PO_4^{3-}; atunci, în urma scăderii concentrației Fe^{3+}, potențialul înaintea punctului de echivalență va fi mult mai mic decît 940 mV și de aceea se pot întrebuința și alți indicatori, de exemplu difenilamina cu $E=760$ mV.

4. METODA PRECIPITĂRII ȘI FORMĂRII DE COMPLECȘI

Soluții de lucru. Titrarea

453. a) *0,01904;* b) *0,003975;* c) *0,006553.*

454. a) ~ *120* mg; b) ~ $\frac{1}{5}\cdot$ *120* mg.

a) Substanța cîntărită trebuie să fie într-o astfel de cantitate, încît la titrarea ei să se consume 20 ml soluție de lucru. Pentru aceasta greutatea ei trebuie să fie de aproximativ $0,1\cdot20\cdot58\sim120$ mg.

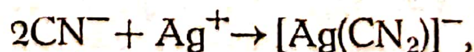
La determinarea titrului prin metoda titrării excesului, la proba cîntărită trebuie să se adauge 25 ml soluție $AgNO_3$, adică un exces de 5 ml.

b) Substanța se ia într-o cantitate de 5 ori mai mică decît în cazul precedent, adică trebuie să fie egală cu 24 mg.

Deoarece o astfel de probă nu poate fi cîntărită destul de exact, se cîntăresc aproximativ 120 mg, se dizolvă, se diluează pînă la 50 ml într-un balon cotat și pentru titrare se iau cîte 10 ml din soluția obținută.

455. *344* mg.

Reacția de titrare este:



$$2CN^- + Ag^+ \rightarrow [Ag(CN_2)]^-,$$

de aceea greutatea echivalentă a KCN este egală cu dublul greutății moleculare.

Deci:

$$x = 26,05\cdot0,1015\cdot2\mathbf{KCN} = 344 \text{ mg}.$$

---

[1]) Se cunoaște numai potențialul unui punct de viraj al colorii, dar nu intervalul acestui viraj.

456. a) *0,0745* n; b) *0,002640* g Cl/ml; c) *0,0709* n.

Raportul de volum al soluțiilor de $AgNO_3$ și de NH_4CNS este:

$$\frac{20,00}{21,00}=0,952.$$

$$N_{AgNO_3}=\frac{117,3}{NaCl\cdot(30,00-3,20\cdot 0,952)}=0,0745;$$

$$T_{AgNO_3/Cl}=N_{AgCO_3}\cdot\frac{Cl}{1000}=0,002640;$$

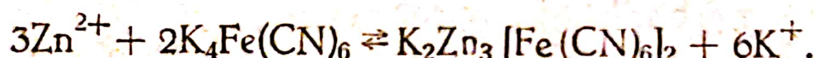
$$N_{NH_4CNS}=N_{AgNO_3}\cdot 0,952=0,0709.$$

457. *51,70%*.

$$x=(30,00\cdot 0,1121-0,50\cdot 0,1158)\cdot Cl\cdot\frac{100}{226,6}=51,70\ \%.$$

458. *34,0* ml.

După ecuația reacției:



$$3Zn^{2+}+2K_4Fe(CN)_6\rightleftarrows K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2+6K^+.$$

3 ioni Zn^{2+} sînt echivalenți cu 2 moli $K_4Fe(CN)_6$; de aceea:

$$x=\frac{2}{3}\cdot 25\cdot\frac{0,1020}{0,0500}=34,0.$$

459. *24,5%*.

$$x=(24,3\cdot 0,0510\cdot 3-8,4\cdot 0,104)\cdot\frac{ZnO}{2}\frac{100}{380}=24,5.$$

(Compară cu problema 458).

460. *128* mg.

$$\frac{x\cdot 0,60}{NaCl}+\frac{x\cdot 0,37}{KCl}=(25,0-5,0\cdot 1,10)\cdot 0,100.$$

De aci $x=128$ mg.

461. *1,87%*:

$$\%S=(25,0\cdot 0,050-0,5\cdot 0,044)\cdot\frac{1}{2}S\frac{100}{1050}=1,87\%.$$

462. *44,0%* K_2CO_3; *50,0%* Na_2CO_3 și *6,0%* SiO_2.

Notînd cu x, y și z conținuturile procentuale de K_2CO_3, Na_2CO_3 și respectiv SiO_2, putem scrie trei ecuații:

$$1.\ \ 19,70\cdot 0,1003=\frac{125,0}{100}\cdot\left(\frac{x}{\frac{1}{2}K_2CO_3}+\frac{y}{\frac{1}{2}Na_2CO_3}\right);$$

2. $\frac{125,0}{100}\left(x \cdot \frac{KCl}{\frac{1}{2}K_2CO_3} + y \cdot \frac{NaCl}{\frac{1}{2}Na_2CO_3}\right) = 128,2$ mg;

3. $x + y + z = 100.$

Din rezolvarea acestor ecuații avem:

$$x = 44,0; \quad y = 50,0; \quad z = 6,0.$$

Concentrația ionilor la titrare

463. *5,0.*

$$[Cl^+] = [Ag^+] = \sqrt{PS_{AgCl}}$$

sau

$$pCl = pAg = -\frac{1}{2}\log PS_{AgCl} = 5,0,$$

unde PS_{AgCl} este produsul de solubilitate al $AgCl = 1,0 \cdot 10^{-10}$ (vezi la anexe).

464. *$pCl = 2,6$; $pAg = 7,2$.*

În urma precipitării, concentrația Cl^- s-a redus pînă la 5% din cea inițială; în afară de aceasta, concentrația a scăzut și în urma creșterii volumului de soluție la titrare, și anume aproximativ de două ori. De aceea:

$$[Cl^-] = 0,05 : 0,1 \cdot \frac{1}{2} = 2,5 \cdot 10^{-3}$$

și

$$pCl = -\log 2,5 \cdot 10^{-3} = 2,6.$$

Deoarece (din produsul de solubilitate):

$[Ag^+] \cdot [Cl^-] = 1,0 \cdot 10^{-10}$ sau $\log[Ag^+] + \log[Cl^-] = -10$, sau $pAg + pCl = 10$, avem $pAg = 10 - 2,6 = 7,4$.

465. *In limitele de pCl de la 4,3 la 5,5.*

Dacă se consideră că volumul soluției de titrat s-a dublat, atunci cu 0,1% înainte de punctul de echivalență avem:

$$[Cl^+] = \frac{0,1}{100} \cdot 0,1 \cdot \frac{1}{2} = 5 \cdot 10^{-5}$$

și

$$pCl = -\log 5 \cdot 10^{-5} = 4,3.$$

In cazul unui exces de $AgNO_3$ de 0,1%, în mod analog $pAg = 4,3$, adică (din produsul de solubilitate) avem:

$$pCl = 10 - 4,3 = 5,7.$$

(Vezi răspunsul la problema 464).

466. *In limitele de pAg de la 3,6 la 4,3.*

In cazul unei lipse de $AgNO_3$ de 0,1% (analog cu problema 465) avem:

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{0,1}{100} \cdot 0,05 \cdot \frac{1}{2} = 2,5 \cdot 10^{-5},$$

unde 0,05 este molaritatea soluției de K_2CrO_4 0,1 n.

Din produsul de solubilitate al Ag_2CrO_4 $(2 \cdot 10^{-12})$ avem:

$$[Ag^+] = \sqrt{\frac{2 \cdot 10^{-12}}{2,5 \cdot 10^{-5}}} = 2,8 \cdot 10^{-4}; \quad pAg = 3,6.$$

In cazul unui exces de $AgNO_3$ de 0,1%, avem $pAg = 4,3$.

467. *~5 ml.*

In punctul de echivalență, solubilitatea AgCl este:

$$S_{AgCl} = [Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{1 \cdot 10^{-10}} = 1 \cdot 10^{-5}.$$

Pentru ca in acest punct să inceapă formarea unui precipitat, produsul concentrațiilor $[Ag^+]^2\ [CrO_4^{2-}]$ trebuie să atingă valoarea produsului de solubilitate al acestei sări $(2 \cdot 10^{-12})$.

Deci:

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{2 \cdot 10^{-12}}{(1 \cdot 10^{-5})^2} = 0,02 \text{ mol/l},$$

sau

$$0,02 \cdot \mathbf{K_2CrO_4} = 4 \text{ g/l},$$

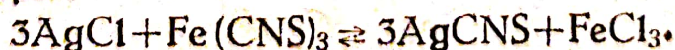
ceea ce corespunde la:

$$\frac{4 \cdot (25+25) \cdot 100}{1000 \cdot 5} = 4 \text{ ml soluție de } K_2CrO_4 \text{ de } 5\%.$$

Practic se ia aproximativ 1 ml. Aceasta corespunde (teoretic) apariției unui precipitat la $[Ag^+] = 3 \cdot 10^{-5}$, ceea ce nu diferă aproape de loc de concentrația ionilor Ag^+ in punctul de echivalență.

468. *Aproximativ 10%.*

După punctul de echivalență, titrarea efectuată greșit a decurs pe seama reacției:



$$3AgCl + Fe(CNS)_3 \rightleftharpoons 3AgCNS + FeCl_3.$$

Această reacție a avut loc pină cind soluția a devenit saturată atit in raport cu AgCl, cit și cu AgCNS, adică:

$$[Ag^+][Cl^-] = PS_{AgCl} \text{ și } [Ag^+][CNS^-] = PS_{AgCNS}$$

Din cele două reacții rezultă că:

$$\frac{[Cl^-]}{[CNS^-]} = \frac{PS_{AgCl}}{PS_{AgCNS}} = \frac{1{,}0 \cdot 10^{-10}}{1{,}0 \cdot 10^{-12}} = 100.$$

O colorație vizibilă a $Fe(CNS)_3$ (la concentrația obișnuită a Fe^{3+}) se obține la un exces de CNS^- de $^1/_2$ picătură (0,02 ml), adică la un volum total al soluției de 50 ml (20+25+5), la concentrația:

$$CNS^- = \frac{0{,}02 \cdot 0{,}1}{50} = 4 \cdot 10^{-5}.$$

Prin urmare, în soluție va rămîne:

$$[Cl^-] = 4 \cdot 10^{-5} \cdot 100 = 0{,}004,$$

ceea ce corespunde unei cantități de Cl^- titrată incomplet în proporție de:

$$\frac{0{,}004 \cdot 50 \cdot 100}{0{,}1 \cdot 20} = 10\%.$$

469. a) $-0{,}40\%$; b) $+36\%$.

Notăm cantitatea de precipitat de AgBr cu g_1 mol·mg la 1 ml soluție de titrat și cantitatea de precipitat de AgCl cu g_2 mol·mg/ml. In orice punct al titrării avem:

$$[Br^-] + g_1 = m'_1;$$

$$[Cl^-] + g_2 = m'_2;$$

$$[Ag^+] + g_1 + g_2 = m'_1 \frac{100+\Delta}{100}$$

unde m'_1 și m'_2 — molaritatea KBr și KCl, ținînd seama de creșterea de volum a soluției la titrare (în punctul de echivalență la titrarea Br^- $m'_1 = \frac{0{,}1}{2} = 0{,}05$).

Din acest sistem de ecuații obținem:

$$\Delta = \frac{100}{m'_1}([Ag^+] - [Br^-] + m'_2 - [Cl^-]).$$

Din produsul de solubilitate al AgBr ($10^{-12{,}4}$) și AgCl (10^{-10}) rezultă că

$$pAg = 12{,}4 - pBr;$$

$$pCl = 10 - pAg = 10 - 12{,}4 + pBr = -2{,}4 + pBr.$$

și totodată pCl nu poate fi mai mic de 1,3 $\left(\log \frac{1}{2} \cdot 0{,}1 = 1{,}3\right)$.

La pBr = 3,7 $\qquad pAg = 12{,}4 - 3{,}7 = 8{,}7$

$\qquad pCl = -2{,}4 + 3{,}7 = +1{,}3.$

Inlocuind aceste valori in ecuații obținem:

$$\Delta = \frac{100}{0{,}05} \cdot (10^{-8{,}7} - 10^{-3{,}7} + 0{,}05 - 0{,}05) = -0{,}40\%.$$

b) In mod analog, la $pBr = 3{,}9$ $\qquad \Delta = +36\%$.

După cum se vede, o mică variație a pBr duce la variații mari ale erorilor de titrare, datorită faptului că în apropierea punctului de echivalență Br^- și Cl^- se titrează comcomitent (vezi problema 470).

La determinarea potențiometrică, variația pBr de la 3,7 la 3,9 corespunde unei variații a potențialului de electrod cu $0{,}2 \cdot 58 = 12$ mV.

470. a) *+0,03%*; b) *+0,02%*.

Problema se rezolvă analog cu problema precedentă. In cazul de față se obține următoarea ecuație:

$$\Delta = \frac{100}{m'_1 + m'_2} \cdot ([Ag^+] - [Br^-] + [Cl^-]).$$

De unde pentru $pCl = 5{,}4$ $\qquad \Delta = +0{,}03\%$.
iar pentru $pCl = 5{,}2$ $\qquad \Delta = +0{,}02\%$.

După cum se vede, o variație a pCl cu 0,2 (adică o variație a concentrației Cl^- de 1,6 ori) nu corespunde decit unei mici variații a erorii de titrare.

Titrarea concomitentă a Cl^- și Br^- poate fi efectuată mult mai exact decit titrarea Br^-, în prezența Cl^- (pînă la primul punct de echivalență. (Vezi problema 469).

IV. ELECTROANALIZA

471. a) *1,118* mg; b) *0,3294* mg; c) *1,039* mg; d) *2,079* mg; e) *0,6812* mg.

$$\frac{Ag}{96500} = 0{,}001118 \text{ g} = 1{,}118 \text{ mg etc.}$$

472. a) *4,025* g; b) *4,025* g; c) *4,025*.

In toate cazurile, produsul dintre intensitatea curentului şi timpul este acelaşi şi egal cu 1 Ah.

473. a) *0,2484* Ah; b) *894,2* As.

474. *4,4* l.

Volumul hidrogenului degajat este de două ori mai mare decit volumul oxigenului; în toate electrolizoarele se degajă volume egale de hidrogen, deoarece se descompun cantităţi egale de apă.

475. *0,3294* g Cu; *0,193* g Fe.

In primul electrolizor s-a depus $\frac{1{,}118 \text{ g}}{1{,}118 \text{ mg}} = 100$ echivalenţi electrochimici de Ag. (Echivalentul electrochimic al argintului este 0,001118 g sau 1,118 mg). Tot atîţia echivalenţi electrochimici ai Cu şi Fe s-au depus în electrolizorul al doilea şi al treilea. Aceasta reprezintă:

pentru Cu: 1000 · 0,3294 = 329,4 mg adică 0,3294 g;
pentru Fe: 1000 · 0,193 = 193 mg, adică 0,193 g,

unde 0,3294 şi 0,193 sînt echivalenţii electrochimici ai cuprului, respectiv ai ferului, în miligrame.

476. *56* g.

Gazul degajat (V_1) ocupă în condiţii normale volumul:

$V_0 = \frac{V_1 p_1 T_0}{p_0 T_1} = 11{,}2$ l, ceea ce reprezintă 1 val, deci şi pe catod s-a format 1 val KOH.

477. *De 3,53 ori.*

Nu este necesar să se calculeze cantitatea de electricitate necesară pentru a depune 1 g din fiecare din metalele menţionate, fiind suficient să se cunoască raportul dintre echivalenţii lor:

$$\frac{\frac{1}{2}Cu}{\frac{1}{3}Al}=3{,}53.$$

478. a) *Cantitatea de electricitate este aceeaşi.*

b) *Consumul de energie este diferit, deoarece tensiunea necesară pentru electroliză este diferită.*

479. a) *65,7*; b) Au^{3+}.

Numărul de echivalenţi de aur depus este egal cu numărul de echivalenţi de argint şi anume:

$$\frac{0{,}1079}{Ag}=0{,}00100.$$

Prin urmare, echivalentul Au este:

$$\frac{0{,}0657}{0{,}00100}=65{,}7,$$

adică $^1/_3$ din greutatea atomică.

480. *25%.*

Intensitatea reală a curentului care a trecut prin coulombmetru şi ampermetru a fost:

$$i=\frac{96500\cdot 0{,}4830}{Ag.\ 3600^{1)}}=0{,}12\ A.$$

De aci eroarea relativă a indicaţiilor ampermetrului este:

$$\frac{0{,}12-0{,}09}{0{,}12}\cdot 100=25\%.$$

481. *3,03 · 10²¹.*

$$\frac{6{,}02\cdot 10^{23}\cdot 0{,}1\cdot 9660^{1)}}{2\cdot 96500}=3{,}03\cdot 10^{21}\ \text{ioni elementari.}$$

482. *0,3054* g.

$$x=\frac{\frac{1}{2}Co\cdot 100}{96500}=0{,}3054\ g.$$

---

[1]) Timpul în secunde.

Această mărime poate fi calculată de asemenea plecînd de la echivalentul electrochimic al Co.

$$x=0{,}0003054\cdot 1000=0{,}3054\ \text{g},$$

unde 0,0003054 este echivalentul electrochimic al Co în grame, găsit din tabelă.

483. *0,2668* g.

$$x=\frac{\frac{1}{2}\,\mathbf{Cu}\cdot 0{,}2\cdot 4500^{1)})\cdot 90}{96500\cdot 100}=0{,}2668\ \text{g}.$$

Această mărime poate fi calculată de asemenea plecînd de la echivalentul electrochimic:

$$x=0{,}3294\cdot 0{,}2\cdot 4500^{1)})\cdot 0{,}9=266{,}8\ \text{mg, adică } 0{,}2668\ \text{g},$$

unde 0,3294 este echivalentul electrochimic al Cu în miligrame găsit în tabelă.

484. *0,4462* g.

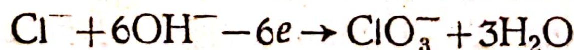
La depunerea PbO_2 pe anod, cationul bivalent de plumb se oxidează şi trece în tetravalent, adică variaţia de valenţă este egală cu 2, şi de aceea, greutatea echivalentă a PbO_2 este egală cu $\frac{1}{2}$ din greutatea lui moleculară.

485. *1,0695* g.

$$x=\frac{\text{AgCl}\cdot 0{,}1\cdot 7200^{1)}}{96500}=1{,}0695\ \text{g}.$$

486. *29,7* g.

Reacţia decurge după ecuaţia:



$$Cl^{-}+6OH^{-}-6e\rightarrow ClO_3^{-}+3H_2O$$

Prin urmare, greutatea echivalentă a $KClO_3$ este egală cu $^1/_6$ $\mathbf{KClO_3}$.

487. a) *1* l; b) *0,5* l; c) *1,5* l; d) *0,8* l.

In condiţii normale, 1 faraday depune la catod $\frac{22{,}4}{2}=11{,}2$ l hidrogen, iar la anod $\frac{22{,}4}{4}=5{,}6$ l oxigen, adică în total $11{,}2+5{,}6=$ $=16{,}8$ l amestec tonant şi totodată se descompun $\frac{18}{2}=9\ \text{g}\cong 9\ \text{ml}$ apă; de aceea,

---

[1]) Timpul în secunde.

a) $V_{H_2} = \frac{11,2 \cdot 0,6 \cdot 4,5 \cdot 0,89}{26,8} \cong 1 \ \text{l};$

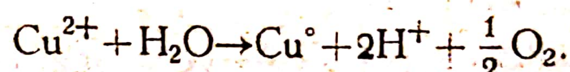
b) $V_{O_2} = \frac{5,6 \cdot 0,6 \cdot 4,5 \cdot 0,89}{26,8} \cong 0,5 \ \text{l};$

c) $V_{H_2} + V_{O_2} = 1 + 0,5 \cong 1,5 \ \text{l};$

d) $V_{H_2O} = \frac{9 \cdot 0,6 \cdot 4,5 \cdot 0,89}{26,8} \cong 0,8 \ \text{ml}.$

488. *2,74* g.

La electroliză, acidul se formează în soluție într-o cantitate echivalentă cu cantitatea de metal depus, conform ecuației:



$$Cu^{2+} + H_2O \rightarrow Cu^{\circ} + 2H^{+} + \frac{1}{2} O_2.$$

De aceea:

$$x = \frac{H_2SO_4 \cdot 0,6 \cdot 2,5}{2 \cdot 26,8} = 2,74 \ \text{g}.$$

489. *0,2* n.

(Vezi explicația la rezolvarea problemei 488).

Numărul echivalenților-gram de acid format este:

$$\frac{1,2714}{\frac{1}{2} Cu} = 0,04.$$

După depunerea cuprului, electroliza nu influențează concentrația acidului în soluție. Volumul apei descompuse este mic și nu s-a luat în considerație în calcul.

490. *13 ore, 24 minute.*

491. *42 minute, 50 secunde.*

$$x = \frac{96500 \cdot 50 \cdot 2 \cdot 1,01 \cdot 100}{\frac{1}{2} NiSO_4 7H_2O \cdot 100 \cdot 0,3 \cdot 90} = 2570 \ \text{s}.$$

492. *1 oră.*

In cazul de față nu este necesar să se calculeze cantitatea de $CdSO_4$ descompus; este mai simplu de făcut calculul plecînd de la numărul echivalenților-gram de $CdSO_4$ în volumul de electrolit luat:

$$26,8 \ \text{Ah} - 1 \ \text{ech-g}.$$

$$0,1 \ x \cdot 0,93 - \frac{0,2 \cdot 20}{1000} \ \text{ech-g}.$$

De aceea:

$$x = \frac{26,8 \cdot 0,2 \cdot 20}{1000 \cdot 0,1 \cdot 0,93} \simeq 1 \text{ h}.$$

493. *18,2* A.

494. *0,16* A.

Vezi explicația la rezolvarea problemei 492.

495. a) *5* A/dm^2; b) *1* A/dm^2.

a) $$D_a = \frac{2}{5 \cdot 8} = 0,05 \text{ A/cm}^2 = 5 \text{ A/dm}^2,$$

b) $$D_c = \frac{2}{10 \cdot 20} = 0,01 \text{ A/cm}^2 = 1 \text{ A/dm}^2.$$

496. *0,32* A/dm^2.

Suprafața sitei poate fi considerată echivalentă cu o placă de aceleași dimensiuni. Metalul se depune pe sită de ambele părți și deci suprafața sitei este:

$$\pi \cdot 3 \cdot 5 \cdot 2 \cong 94 \text{ cm}^2.$$

497. a) *0,05* A; b) *0,5* A/dm^2.

Cantitatea de nichel depus este:

$$\frac{10 \cdot 0,025 \cdot 8,9}{10} = 0,2225 \text{ g}.$$

498. *90%*.

In total s-a depus nichel și s-a degajat hidrogen:

$$\frac{0,268}{26,8} = 0,01 \text{ ech-g};$$

s-a degajat hidrogen:

$$\frac{11,2}{11200} = 0,001 \text{ val}$$

deci s-a depus 0,009 val nichel.

499. *11,5.*

Tensiunea debitată de acumulator trebuie redusă cu 4,2−1,9= =2,3 V; după legea lui Ohm avem:

$$R = \frac{E}{I} = \frac{2,3}{0,2} = 11,5\,\Omega.$$

500. *212* Ω.

501. *0,37* A.

Căderea de tensiune la electrozi este de aproximativ 2 V. Această mărime poate fi neglijată și atunci intensitatea curentului în circuit este:

$$i=\frac{40}{110}\cong 0,37 \text{ A}^{1)}$$

502. *0,311* V.

După formula (2) din pag. 126 avem:

$$E_C=0,34+\frac{0,058}{2}\log 10^{-1}=0,311 \text{ V},$$

unde 0,34 V este potențialul normal de electrod al electrodului de cupru.

503. a) —*0,406* V; b) —*0,754* V.

(Vezi rezolvarea problemei 502).

504. a) $2\cdot 10^{-12}$; b) *poate, la o concentrație* $< 2\cdot 10^{-12}$.

După formula (2) din pag. 126 avem:

$$E_C=0,34+\frac{0,058}{2}\log C=0.$$

unde 0,34 V este potențialul normal de electrod al electrodului de cupru.

De aici avem:

$$\log C=-\frac{0,34\cdot 2}{0,058}=-11,7$$

și

$$C=10^{-11,7}=2\cdot 10^{-12} \text{ ioni}\cdot\text{g/l}.$$

505. a) $2,5\cdot 10^{-4}$ ioni-g/l; b) *0,0015* g.

Potențialul electrodului de hidrogen la pH=2 și o supratensiune de 0,2 V este:

$$E_H=E_0+(0,058\log 10^{-2}-0,21)=-0,326 \text{ V}.$$

---

[1]) Un calcul mai exact se poate face în modul următor: la 110 V intensitatea curentului în bec este:

$$i=\frac{W}{E}=\frac{40}{110},$$

de unde rezistența becului este:

$$R=\frac{E}{i}=\frac{E\cdot E}{W}.$$

Deoarece căderea de tensiune la electrolizor este de ~ 2V, căderea de tensiune la bec este $E_1=110-2$ și atunci intensitatea curentului este:

$$i=\frac{E_1}{R}=\frac{(110-2)\cdot W}{E\cdot E}=\frac{108\cdot 40}{110\cdot 110}=0,36 \text{ A}.$$

a) Concentrația nichelului poate fie calculată după ecuația (2) din pag. 126:

$$E_C = -0{,}22 + \frac{0{,}058}{2} \log C = -0{,}326 \text{ V}.$$

unde $-0{,}22$ este potențialul normal de electrod al electrodului de nichel.

$$\log C = \frac{(-0{,}326+0{,}22)\cdot 2}{0{,}058} \cong -3{,}6$$

$$C = 10^{-3{,}6} = 2{,}5 \cdot 10^{-4} \text{ ioni·g/l}.$$

b) In 100 ml soluție au rămas:

$$2{,}5 \cdot 10^{-4} \cdot \text{Ni} \cdot 10^{-1} = 0{,}0015 \text{ g nichel}.$$

506. *Hidrogenul nu se va degaja.*

Potențialul electrodului de argint la o concentrație a cationilor de argint de $1 \cdot 10^{-16}$ ioni·g/l este:

$$E_C = 0{,}8 + 0{,}058 \log 10^{-16} = -0{,}128 \text{ V}.$$

unde 0,8 V este potențialul normal de electrod al electrodului de argint.

Dat fiindcă E_C este o mărime mai puțin negativă decît $-0{,}25$, hidrogenul nu se va degaja.

507. *3,35* V.

După formula (3) din pag. 126 avem:

$$E = 2{,}1 + 0{,}25 \cdot 5 = 3{,}35 \text{ V}.$$

508. *4* Ω.

După formula (3) din pag. 126 avem:

$$E = 1{,}9 = 1{,}5 + 0{,}1\ R,$$

de unde $R = 4\ \Omega$.

509. ~ *0,27* A.

După formula (3) din pag. 126 avem:

$$E = 3{,}8 = 2{,}2 + 6 \cdot i \text{ de aci } i \cong 0{,}27 \text{ A}.$$

510. *0,13* g.

Intensitatea curentului care trece prin soluție se determină cu ajutorul ecuației (3) din pag. 126

$$E = 2{,}1 = 1{,}5 + 4{,}5\ i; \quad \text{de aci } i = 0{,}13 \text{ A}.$$

Cantitatea de cupru depus este:

$$\frac{0{,}13 \cdot 85 \cdot 3600^{1)} \cdot 0{,}3294}{100} = 0{,}13 \text{ g};$$

în această expresie 0,3294 este echivalentul electrochimic al cuprului în miligrame.

511. *2* ore.

Intensitatea curentului care trece prin soluție se determină cu ajutorul ecuației (3) din pag. 126:

$$E = 2{,}2 = 1{,}5 + 5 \cdot i; \quad \text{de aci } i = 0{,}14 \text{ A}.$$

Durata de electroliză este:

$$x = \frac{96500 \cdot 0{,}2 \cdot 50 \cdot 100}{1000 \cdot 95 \cdot 3600^{1)}} = 2 \text{h}.$$

512. ~ *2* V.

După formula (3) din pag. 126 avem:

$$E = (0{,}42 + 0{,}35) - (-0{,}81 - 0{,}25) + 0{,}15 \cong 2 \text{ V}.$$

---

[1]) Timpul in secunde.

V. COLORIMETRIA

513. *0,9 mg/l.*

$$C_{an}=\frac{3\cdot NH_4\cdot 36}{NH_4Cl\cdot 40}=0{,}9 \text{ mg/l}.$$

514. *0,15%.*

Conform datelor problemei $C_{an}=C_{ct}$:

$$\frac{x}{100}=\frac{30}{1000\cdot 1000}$$

unde x — grame de cupru în substanța cîntărită:

$$x=\frac{30\cdot 1000}{1000\cdot 1000}\text{ g; sau în procente: }\frac{30\cdot 100\cdot 100}{1000\cdot 1000\cdot 2}=0{,}15\%.$$

515. *0,06%.*

Fie x — grame de titan în substanța cîntărită. Atunci

$$C_{et}=\frac{1{,}2}{250\cdot 1000}\text{ g/lm: } C_{an}=\frac{x\cdot 25}{100\cdot 100}\text{ g/ml;}$$

$$C_{et}\cdot 48=C_{an}\cdot 50.$$

Deci:

$$\%TiO_2=\frac{1{,}2\cdot 48\cdot 1000\cdot 100\cdot 100\cdot TiO_2}{1000\cdot 250\cdot 25\cdot 50\cdot 5\cdot Ti}=0{,}06\%.$$

516. *0,52%.*

In cazul de față, greutatea echivalentă a manganului este egală cu $^1/_5$ din greutatea atomică; de aceea:

$$\%Mn=\frac{^1/_5 Mn\cdot 0{,}01\cdot 52\cdot 100\cdot 500\cdot 100}{1000\cdot 100\cdot 55\cdot 10}=0{,}52\%.$$

517. *0,018%.*

$$\%Co=\frac{0{,}06\cdot 0{,}6\cdot 30\cdot 100\cdot 100}{29{,}6\cdot 10\cdot 2\cdot 1000}=0{,}018.$$

518. *0,11%*.

Fie x g, conținutul de Fe_2O_3 în substanța cîntărită. Atunci conținutul de Fe_2O_3 în volumul de colorimetrat al soluției analizate este:

$$\frac{x \cdot 10}{100};$$

conținutul de Fe_2O_3 în volumul soluției etalon este:

$$\frac{5 \cdot 0{,}01 \cdot Fe_2O_3 \cdot 42 \cdot}{1000 \cdot 6 \cdot 10 \cdot 50}$$

Ambele mărimi sînt egale și de aceea, în proba cîntărită de sticlă avem:

$$\%Fe_2O_3 = \frac{5 \cdot 0{,}01 \cdot Fe_2O_3 \cdot 42 \cdot 100 \cdot 100}{1000 \cdot 6 \cdot 10 \cdot 50 \cdot 10 \cdot 1} = 0{,}11.$$

519. *0,0024%*.

520. *0,002%*.

521. *11* mg/l.

Fie x g conținutul de NO_2^- la 100 ml apă de analizat. Atunci:

$$C_{et} \cdot h_{et} = \frac{1{,}5 \cdot NO_2^- \cdot 44}{NaNO_2 \cdot 1000 \cdot 1000}; \quad C_{an} \cdot h_{an} = \frac{x \cdot 40}{1000}$$

și deci:

$$x = \frac{1{,}5 \cdot NO_2^- \cdot 44 \cdot 1000}{NaNO_2 \cdot 1000 \cdot 1000 \cdot 40} = 0{,}0011 \text{ g}.$$

De aci, 1 l conține 11 mg.

522. *0,16%*.

Fie x g cantitatea de Mo în proba cîntărită. Atunci:

$$C_{an} = \frac{x \cdot 25}{500 \cdot 50} \text{ g/ml}; \quad C_{et} = \frac{0{,}1 \cdot 1{,}5}{46{,}5 \cdot 1000} \text{ g/ml}.$$

$$\%Mo = \frac{0{,}1 \cdot 1{,}5 \cdot 50 \cdot 500 \cdot 100}{46{,}5 \cdot 25 \cdot 1000 \cdot 2} = 0{,}16.$$

523. *0,016%*.

$$\%V = \frac{0{,}2 \cdot 1{,}45 \cdot 2 \cdot V \cdot 100}{V_2O_5 \cdot 1000 \cdot 1} = 1{,}016.$$

524. *2,16%*.

525. *0,084%*.

526. *0,056%*.

Fie x — grame de Fe_2O_3 în substanța cîntărită; atunci concentrația fierului, exprimată în Fe_2O_3, în volumul de colorimetrat al soluției analizate, este:

$$C_1 = \frac{x \cdot 10}{100 \cdot 16} \text{ g/ml}.$$

Concentrația fierului, exprimată în Fe_2O_3, în volumul de colorimetrat al soluției etalon împreună cu cea analizată, este:

$$C_2 = \frac{x \cdot 5}{100 \cdot 24} + \frac{0{,}2 \cdot Fe_2O_3 \cdot 10}{2 \cdot NH_4Fe(SO_4)_2 12H_2O \cdot 250 \cdot 5 \cdot 24} \ \text{g/ml}$$

Deoarece avem însă $C_1 \cdot h_1 = C_2 h_2$, atunci:

$$\frac{x \cdot 10}{100 \cdot 16} \cdot 40 = \left[\frac{x \cdot 5}{100 \cdot 24} + \frac{0{,}2 \cdot Fe_2O_3 \cdot 10}{2 \cdot NH_4Fe(SO_4)_2 12H_2O \cdot 250 \cdot 5 \cdot 24}\right] \cdot 44.$$

De aici $x = 0{,}0028$ g Fe_2O_3, ceea ce în raport cu proba cîntărită reprezintă:

$$\frac{0{,}0028 \cdot 100}{5} = 0{,}056\%.$$

527. *0,5%.*

Pentru calcularea concentrației soluției analizate, trebuie să se ia ca etalon o soluție de $KMnO_4$ 1/10000 n, deoarece indicația fotocolorimetrului pentru această soluție, și anume 65, se apropie mai mult de indicația pentru soluția analizată, decît în cazul unei soluții 2/10000 n; atunci:

$$\alpha_{an} = \log 100 - \log 60 = 0{,}22$$
$$\alpha_{et} = \log 100 - \log 65 = 0{,}19$$

Deci;

$$x = \frac{0{,}0001 \cdot \frac{1}{5} Mn \cdot 0{,}22 \cdot 100 \cdot 200 \cdot 100}{0{,}19 \cdot 5 \cdot 1{,}025} = 0{,}5\%$$

528.

a) a mg P/ml$\cdot 10^4$	*0*	*1,5*	*2,3*	*3,1*	*4,7*	*7,8*	*11,6*	*15,5*
α	*0*	*0,12*	*0,18*	*0,24*	*0,36*	*0,60*	*0,85*	*1,10*

(datele pentru construirea curbei).

b) 0,19%.

a) $$a = \frac{10 \cdot 0{,}1 \cdot P \cdot V}{200 \cdot 100}$$

$\alpha = \log 100 - \log n$ (de exemplu pentru $n = 66$, $\alpha = 2 - 1{,}82 = 0{,}18$).

După cum se vede, densitatea optică este proporțională cu cantitatea de fosfor în soluția colorată. In felul acesta, relația se

exprimă printr-o linie dreaptă care trece prin originea coordonatelor. Numai la o cantitate mare de fosfor, proporționalitatea este întrucîtva nerespectată.

b) La 50 diviziuni ale galvanometrului $\alpha = \log 100 - \log 50 = 0{,}30$.

Aceasta corespunde pe curbă la 3,9 mg $P/ml \cdot 10^{-4}$

De aceea conținutul procentual de fosfor în oțel este:

$$x = \frac{3{,}9 \cdot 10^{-4} \cdot 250 \cdot 200 \cdot 100}{1000 \cdot 10 \cdot 1{,}050} = 0{,}19\%.$$

VI. ANALIZA GAZELOR

529. *195,3* ml.

Problema se rezolvă în baza legii lui Boyle-Mariotte:

$$200 \cdot 742 = x \cdot 760.$$

de aci $x = 195,3$ ml.

530. *960* mm.

531. *660* ml.

In baza legii lui Gay-Lussac avem:

$$\frac{620}{273+37} = \frac{V_x}{273+57}$$

de aci $V_x = 660$ ml.

532. La *70* °C:

$$T = (273+27) \cdot \frac{40}{35} = 343° \text{ abs. sau } 343 - 273 = 70\ °C.$$

533. Pînă la *18,5* °C.

Problema se rezolvă analog cu problema 532.

534. *152,4* ml.

In baza legilor lui Boyle-Mariotte și Gay-Lussac avem:

$$V_0 = \frac{172 \cdot 740 \cdot 273}{760 \cdot 300} = 152,4 \text{ ml.}$$

535. *181,7* ml.

In baza legii lui Dalton, presiunea parțială a gazului este:

$$758,4 - 17,4 = 741 \text{ ml.}$$

In continuare, rezolvarea este analoagă cu rezolvarea problemei 534.

$$\frac{200 \cdot 741 \cdot 273}{760 \cdot 293} = 181,7 \text{ ml.}$$

536. a) $p_{N_2}=240$ mm; $p_{CO}=540$ mm; b) 780 mm.

Volumul azotului a crescut de $\frac{9}{3}=3$ ori; volumul oxidului de carbon a crescut de $\frac{9}{6}=1,5$ ori. Deoarece volumul ocupat de fiecare gaz a crescut, presiunea lor a scăzut.

De aci, presiunea parțială a azotului este:

$$\frac{720}{3}=240 \text{ mm};$$

presiunea parțială a oxidului de carbon este:

$$\frac{810\cdot 6}{9}=540 \text{ mm}$$

presiunea totală a amestecului este:

$$240+540=780 \text{ mm}.$$

537. *37,77%* CO; *62,23* N_2.

538. *40,80%*.

Pe baza ecuației lui Clapeyron, oxidul de azot pus în libertate din proba cîntărită de azotat de sodiu ocupă în condiții normale un volum de:

$$V_0=\frac{96\cdot 774\cdot 273}{760(273+17)}=92,04 \text{ ml}.$$

Greutatea acestui volum de oxid de azot poate fi calculată în baza legii lui Avogadro-Gerhardt și este egală cu:

$$\frac{92,04\cdot NO_2}{22412}=0,1232 \text{ g}.$$

Valoarea găsită trebuie raportată la cantitatea echivalentă de pentoxid de azot, care este:

$$\frac{0,1232\cdot N_2O_5}{2NO}=0,2218 \text{ g}^{1)}$$

$$\frac{92,04\cdot {}^1/_2N_2O_5}{22412}=0,2218 \text{ g}.$$

și deci:

$$\%N_2O_5=\frac{100\cdot 0,2218}{0,5436}=40,80.$$

[1]) Se poate găsi dintr-odată greutatea N_2O_5 fără a calcula greutatea NO

539. a) *35,3*%; b) *80,20*%.

540. *0,050* g.

In condiţii normale, 12,3 ml CO_2 ocupă volumul:

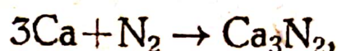
$$V_0=\frac{740\cdot 12,3\cdot 273}{760\cdot 291}=11,2 \text{ ml}.$$

Pentru obţinerea unui astfel de volum este nevoie de $CaCO_3$ în greutate de:

$$x=\frac{CaCO_3\cdot 11,2}{22412}=0,050 \text{ g}.$$

541. *168,5* ml.

Calciul reacţionează în stare incandescentă cu azotul după ecuaţia:



$$3Ca+N_2\rightarrow Ca_3N_2,$$

deci pentru 0,8000 g Ca sînt necesari:

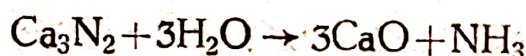
$$\frac{0,8000\cdot 22412}{3Ca}=149,4 \text{ ml } N_2 \text{ (la 0 °C şi 760,0 mm)}$$

sau la 27,0 °C şi 740,0 mm:

$$\frac{760\cdot 149,4\cdot 300}{740\cdot 273}=168,3 \text{ ml}.$$

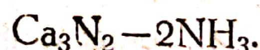
542. *302* ml.

Descompunerea Ca_3N_2 cu apa decurge după ecuaţia:



$$Ca_3N_2+3H_2O\rightarrow 3CaO+NH_3$$

deci, cantitatea de NH_3 degajat poate fi calculată din relaţia:



$$Ca_3N_2-2NH_3.$$

De aci:

$$x=\frac{1\cdot 2\cdot 22412}{Ca_3N_2}=302 \text{ ml}.$$

543. *55,34*%.

Deoarece la încălzirea substanţei, aerul din vasul de reacţie s-a dilatat, este necesar să se scadă această creştere a volumului de aer, din volumul măsurat de gaz.

$$V_{\text{dăun}}=5\cdot\frac{120-20}{273+120}=1,27 \text{ ml}.$$

$$V_{\text{real}}=19,77-1,27=18,50 \text{ ml}.$$

Conținutul procentual de ghips în rocă este:

$$x=\frac{18{,}50\cdot762\cdot273\cdot\mathbf{CaSO_42H_2O}\cdot100}{(273+20)\cdot760\cdot22400\cdot1{,}5\cdot0{,}1600}=55{,}34\%,$$

unde raportul $\frac{762\cdot273}{(273+20)\cdot760}$ este factorul de reducere a volumului de gaz la condiții normale.

In rezolvarea acestor probleme este practic să se calculeze factorul constant:

$$K=\frac{\mathbf{CaSO_42H_2O}\cdot273}{760\cdot22400}=0{,}00276.$$

544. *3,03%*.

Se rezolvă analog cu problema 543.

545. *0,1754* g.

Principiul rezolvării, vezi la problema 543.

546. *25,00% astrahanit; 40,03% polihalit; 16,02%* $MgCO_3$; *19,00%* $CaCO_3$.

Se rezolvă analog cu problema 543.

De exemplu, volumul dăunător al aerului din vas la deshidratarea polihalitului este:

$$V_{\text{dăun}}=5\cdot\frac{310-220}{310+273}=0{,}78.$$

Prin urmare:

$$x=\frac{(8{,}38-0{,}78)\cdot760\cdot273\cdot\mathbf{K_2SO_4MgSO_42CaSO_42H_2O}\cdot100}{(273+20)\cdot760\cdot0{,}1244\cdot4}=40{,}03\%.$$

La rezolvarea problemei, trebuie să se remarce că volumul dăunător al aerului din vas la determinarea diferiților componenți ai substanței (la temperaturi diferite) este diferit; de exemplu, pentru astrahanit avem:

$$V_{\text{dăun}}=5\cdot\frac{220\cdot20}{220+273}=2{,}11\ \text{ml};$$

și în mod analog pentru $MgCO_3$ $V_{\text{dăun}}=2{,}28$ ml, iar pentru $CaCO_3$ — 0,38 ml.

547. *11,4* mg/l.

$$\frac{5{,}4\cdot0{,}004234}{2}=0{,}0114\ \text{g/l}=11{,}4\ \text{mg/l}.$$

548. *6,67%* CO; *9,33%* O_2; *4,00%* CO.

549. *25,2%* CO_2, *13,3%* O_2; *61,5%* N_2.

In condiţii normale, 100 ml amestec conţine:

CO_2	$\frac{18{,}0 \cdot CO_2}{22{,}4} = 35{,}3$ g	......	25,2%
O_2	$\frac{13{,}0 \cdot O_2}{22{,}4} = 18{,}6$ g	......	13,3%
N_2	$\frac{69{,}0 \cdot N_2}{22{,}4} = 86{,}3$ g	......	61,5%
Total ...	140,2 g	......	100%

550. *60* ml.

La 1 volum H_2 este nevoie de 0,5 volume O_2. In felul acesta, contracţia totală a volumului amestecului va fi egală cu suma volumelor hidrogenului şi oxigenului, sau $^3/_2$ din volumul hidrogenului şi anume:

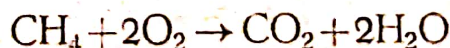
$$40{,}0 \cdot \frac{3}{2} = 60{,}0 \text{ ml.}$$

551. *54* ml.

La arderea hidrogenului îi va reveni $^2/_3$ din contracţia volumului amestecului; prin urmare, hidrogenul a fost într-un volum de:

$$81 \cdot \frac{2}{3} = 54 \text{ ml.}$$

552. *10%*.



$$\frac{13{,}5 \cdot 2 \cdot 100}{3 \cdot 90{,}0} = 10\%.$$

553. *50* ml.

Din ecuaţia de ardere a metanului:

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$$

rezultă că la 1 volum CH_4 sînt necesare 2 volume O_2 şi se formează 1 volum CO_2. Contracţia totală a amestecului de gaze va fi egală cu suma volumelor de CH_4 şi O_2 minus volumul de CO_2 format, adică cu dublul volumului de CH_4, luat pentru analiză:

$$25 + 50 - 25 = 50 \text{ ml,}$$

sau

$$25 \cdot 2 = 50 \text{ ml.}$$

554. *40* ml.

$\frac{80}{2} = 40$ ml (vezi problema 553).

555. *14,3%.*

$$\frac{24}{2 \cdot 84} \cdot 100 = 14,28 \approx 14,3\%$$ (vezi problema 553).

556. *40% H_2O; 60% CH_4.*

Fie x volumul de H_2 şi y volumul de CH_4.

Volumul amestecului de H_2 şi CH_4 este:

$$x + y = 20.$$

Contracţia totală de volum după arderea acestui amestec este:

$$\frac{3}{2}x + 2y = 36;$$

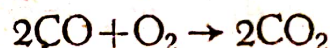
din aceste ecuaţii avem:

$$x = 8 \text{ ml}; \quad y = 12 \text{ ml}.$$

sau 40% H_2 şi 60% CH_4.

557. *12* ml.

Din ecuaţia reacţiei de ardere a oxidului de carbon:



$$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$$

rezultă că la 1 volum CO sînt necesare 0,5 volume O_2, formîndu-se 1 volum CO_2. In felul acesta, contracţia totală a amestecului este egală cu suma volumelor de CO şi O_2 minus volumul de CO_2, adică egală cu 0,5 din volumul de CO ars,

$$24 + 12 - 24 = 12 \text{ ml}$$

sau

$$24 \cdot 0,5 = 12 \text{ ml}.$$

558. *36,0* ml.

$18 \cdot 2 = 36,0$ ml (compară cu problema precedentă).

559. *24,8%.*

$$\frac{2,6 \cdot 2}{21,0} \cdot 100 = 24,8\%.$$

560. a) *6,0* ml *H_2*; *4,0* ml *CH_4*; *12,0* ml *CO*;

b) *27,3% H_2*; *18,2% CH_4*; *54,5%* CO.

a) Fie x, y şi z respectiv volumele de H_2, CH_4 şi CO. Atunci volumul amestecului este egal cu:

$$x + y + z = 22 \text{ ml}; \qquad (1)$$

contracţia totală este:

$$\frac{3}{2}x+2y+\frac{1}{2}z=23 \text{ ml} \qquad (2)$$

volumul de CO_2 format este:

$$y+z=16{,}0 \text{ ml} \qquad (3)$$

Din aceste trei ecuaţii avem:

$$x=6{,}0 \text{ ml}; \quad y=4{,}0 \text{ ml}; \quad z=12{,}0 \text{ ml},$$

sau

$$27{,}3\% \ H_2; \quad 18{,}2\% \ CH_4; \quad 54{,}5\% \ CO.$$

561. *7,9% CO_2; 6,7% O_2; 13,3% CO; 16,8% CH_4; 11,1% H_2; 43,3% N_2.*

Volumele de gaze determinate prin absorbţie directă sînt egale cu:

$$90{,}0-82{,}0= 8{,}0 \text{ ml } CO_2$$
$$82{,}0-76{,}0= 6{,}0 \text{ ml } O_2$$
$$76{,}0-64{,}0= 12{,}0 \text{ ml } CO.$$

Volumele de gaze determinate prin ardere se pot găsi prin următorul raţionament. Volumul de CH_4 este egal cu volumul de CO_2 format prin ardere, adică cu 3,0 ml. Contracţia de volum a amestecului supus arderii este:

pe seama CH_4 $3{,}0\cdot 2=6{,}0$ ml;

pe seama H_2 $9{,}0-6{,}0=3{,}0$ ml;

volumul de H_2 în acest amestec este:

$$3{,}0 \cdot \frac{2}{3}=2{,}0 \text{ ml.}$$

Amestecul iniţial conţinea:

$$\frac{90{,}0\cdot 3{,}0}{18{,}0}=15{,}0 \text{ ml } CH_4;$$

$$\frac{90{,}0\cdot 2{,}0}{18{,}0}=10{,}0 \text{ ml } H_2.$$

Conţinutul de N_2 se determină prin diferenţă:

$$90{,}0-(8{,}0+6{,}0+12{,}0+15{,}0+10{,}0)=39{,}0 \text{ ml.}$$

Volumele de gaze găsite se exprimă în procente faţă de volumul de amestec iniţial.

562. 8% CO_2; 4% C_nH_{2n}; 9% O_2; 3% CO; 18% H_2; $14,5\%$ CH_4.

Se rezolvă analog cu problema 561.

La arderea hidrogenului în prezența oxidului de cupru, contracția de volum este egală cu volumul hidrogenului (și nu cu $\frac{3}{2}$ din el).

563. $22,2\%$ H_2; $33,3\%$ C_2H_6; $44,5\%$ N_2;

564. $6,0\%$ CO_2: $12,0\%$ C_2H_4; $2,0\%$ O_2; $5,0\%$ CO; $18,0\%$ H_2; $5,0\%$ CH_4; $10,0\%$ C_3H_8;. $47,0\%$ N_2.

565. $33,4\%$ CO; $48,1\%$ CH_4: $18,5\%$ N_2.

Suma volumelor CO și CH_4 este egală cu volumul de CO_2 format, adică cu 44,0 ml.

Fie x ml conținutul de CO în amestec; atunci conținutul de CH_4 este egal cu $(44,0-x)$ ml. Din ecuațiile reacțiilor respective se știe că la arderea CO în exces de hidrogen, contracția este egală cu $\frac{1}{2}$ din volum, iar la arderea CH_4, cu 2 volume de gaze inițiale; deci:

$$\frac{1}{2}x+2(44,0-x)=61,0.$$

de aci $x=18,0$ ml sau $33,4\%$ CO.

Conținutul de CH_4 este:

$$44,0-x=44,0-18,0=26,0 \text{ ml sau } 48,1\%.$$

Conținutul de N_2 este:

$$54,0-(18,0+26,0)=10,0 \text{ ml sau } 18,5\%.$$

566. $53,4\%$ H_2; $26,7\%$ CH_4; $20,0\%$ N_2.

Volumul total al amestecului de gaze și aer este:

$$80,0+20,0=100,0 \text{ ml}.$$

Contracția totală de volum după arderea amestecului de H_2 și CH_4 și absorbția CO_2 format este:

$$100,0-68,0=32,0 \text{ ml}.$$

Deoarece aerul conține $21,0\%$ oxigen, consumul de oxigen care asigură arderea completă a 20,0 ml amestec este:

$$80,0 \cdot 0,21-(68,0-67,2)=16,0 \text{ ml}.$$

Fie x volumul de H_2 şi y volumul de CH_4. După ecuaţiile reacţiilor, contracţia pe seama arderii H_2 este $\frac{3}{2}x$, pe seama arderii $CH_4 - 2y$, pe seama absorpţiei $CO_2 - y$.

In felul acesta, contracţia totală este:

$$\frac{3}{2}x + 2y + y = 32{,}0 \text{ ml.} \qquad (1)$$

Consumul de O_2 necesar pentru arderea acestui amestec reprezintă:

$$\frac{1}{2}x + 2y = 16{,}0 \text{ ml.} \qquad (2)$$

Din rezolvarea ecuaţiilor (1) şi (2) conţinutul este:

$H_2 = 10{,}7$ ml, sau $53{,}4\%$
$CH_4 = 5{,}3$ ml, sau $26{,}7\%$
$N_2 = 4{,}0$ ml, sau $20{,}0\%$.

567. *28,0% H_2; 35% CH_4; 37,0% CO_2.*

Fie x, y şi z volumele de H_2, CH_4 şi CO_2 în amestecul iniţial; atunci volumul total al amestecului luat pentru ardere este:

$$x + y + z = 15{,}0 \text{ ml} \qquad (1)$$

Volumul total de CO_2 după ardere se compune din volumul de CO_2 în amestecul iniţial (z) şi volumul de CO_2 format în urma arderii CH_4. Acest ultim volum este egal cu volumul de CH_4 luat pentru analiză şi de aceea se poate scrie că volumul de CO_2 reprezintă:

$$y + z = 10{,}8 \text{ ml.} \qquad (2)$$

Contracţia de volum în urma arderii amestecului de gaze cu aerul a reprezentat:

$$\frac{3}{2}x + 2y = 85{,}0 + 15{,}0 - 83{,}2 = 16{,}8 \text{ ml.} \qquad (3)$$

Rezolvînd ecuaţiile (1), (2) şi (3) se găseşte conţinutul de componenţi ai amestecului în mililitri şi se exprimă în procente faţă de volumul total al amestecului.

568. *8 ml CH_4; 12 ml C_2H_2.*

Fie x şi y volumele de CH_4 şi C_2H_2 în amestec; atunci avem

$$x + y = 20. \qquad (1)$$

Volumul de CO_2 format prin arderea CH_4 este egal cu volumul de CH_4 luat pentru analiză şi deci egal cu x. Volumul de CO_2

format prin arderea C_2H_2 este de două ori mai mare decît volumul de C_2H_2 luat pentru analiză și deci egal cu $2y$.

Volumul total de CO_2 format prin arderea CH_4 și C_2H_2 este:

$$x+2y=32. \qquad (2)$$

Rezolvînd ecuațiile (1) și (2) se găsesc volumele de CH_4 și C_2H_4 în amestec.

569. *33,3% H_2; 66,7% N_2.*

Fie 100 ml volumul amestecului de H_2 și N_2; atunci contracția de volum pe seama arderii H_2 este;

$$100 \cdot 0{,}5=50 \text{ ml}.$$

Deci conținutul de H_2 este:

$$\frac{2}{3} \cdot 50=33{,}33 \text{ ml, sau } 33{,}33\%.$$

Conținutul de N_2 este:

$$100-33{,}33=66{,}67\%.$$

570. *25%.*

Fie x, y și z, respectiv conținuturile de H_2, CH_4 și C_2H_2 în amestec (în ml); atunci:

$$x+y+z=16{,}0 \text{ ml}. \qquad (1)$$

Contracția de volum a reprezentat:

$$\frac{3}{2}x+2y+\frac{3}{2}z=26{,}0 \text{ ml}$$

sau, împărțind la $\frac{2}{3}$;

$$x+\frac{4}{3}y+z=17{,}33 \qquad (2)$$

scăzînd ecuația (1) din ecuația (2), x și z se simplifică. Deci:

$$\frac{1}{3}y=1{,}33;$$

de aci:

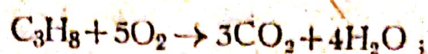
$$y=4{,}0 \text{ ml sau } 25{,}0\% \; CH_4.$$

571. *36,5%.*

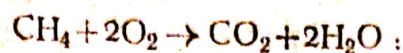
Fie x, y și z, respectiv volumele de C_3H_8, CH_4 și CO; atunci avem:

$$x+y+z=13{,}7. \qquad (1)$$

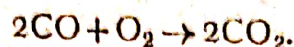
Ecuaţiile de ardere ale componenţilor sînt:



$$C_3H_8+5O_2 \rightarrow 3CO_2+4H_2O\ ;$$



$$CH_4+2O_2 \rightarrow CO_2+2H_2O\ ;$$



$$2CO+O_2 \rightarrow 2CO_2.$$

In felul acesta, volumul de CO_2 format în urma arderii C_3H_8 este de trei ori mai mare decît volumul iniţial al acestei hidrocarburi; pentru CH_4 şi CO, acest volum de CO_2 este egal cu volumul gazului luat. Deci se poate scrie o a doua ecuaţie:

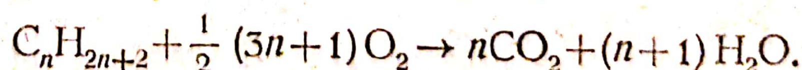
$$3x+y+z=23,7. \qquad (2)$$

Din rezolvarea ecuaţiilor (1) şi (2) rezultă că C_3H_8 a fost de 5 ml sau 36,5%.

572.

Gazul — denumirea	Gazul — formula	Ecuaţia reacţiei	Volumul de gaz iniţial	Consumul de O_2	Contracţia de volum	Volumul de CO_2
Hidrogen	H_2	$2H_2+O_2 \rightarrow 2H_2O$	1	0,5	1,5	0
Oxid de carbon	CO	$2CO+O_2 \rightarrow 2CO_2$	1	0,5	0,5	1
Metan	CH_4	$CH_4+2O_2 \rightarrow CO_2+2H_2O$	1	2	2	1
Acetilenă	C_2H_2	$2C_2H_2+5O_2 \rightarrow 4CO_2+2H_2O$	1	2,5	1,5	2
Etilenă	C_2H_4	$C_2H_4+3O_2 \rightarrow 2CO_2+2H_2O$	1	3	2	2
Etan	C_2H_6	$2C_2H_6+7O_2 \rightarrow 4CO_2+6H_2O$	1	3,5	2,5	2
Propilenă	C_3H_6	$2C_3H_6+9O_2 \rightarrow 6CO_2+6H_2O$	1	4,5	2,5	3
Propan	C_3H_8	$C_3H_8+5O_2 \rightarrow 3CO_2+4H_2O$	1	5	3	3
Butan	C_4H_{10}	$2C_4H_{10}+13O_2 \rightarrow 8CO_2+10H_2O$	1	6,5	3,5	4

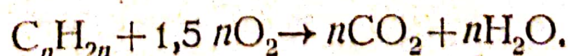
Pentru hidrocarburile din seria C_nH_{2n+2}, ecuaţia reacţiei este:



$$C_nH_{2n+2}+\frac{1}{2}(3n+1)O_2 \rightarrow nCO_2+(n+1)H_2O.$$

Prin urmare, consumul de oxigen este egal cu $\frac{1}{2}(3n+1)$, contracţia de volum este $\frac{1}{2}(3+n)$ şi volumul de CO_2 este n.

Pentru hidrocarburile din seria C_nH_{2n}, ecuaţia reacţiei este:



$$C_nH_{2n}+1,5\,nO_2 \rightarrow nCO_2+nH_2O.$$

Prin urmare, consumul de oxigen este egal cu 1,5 n, contracția de volum este $(1+0{,}5\,n)$ și volumul de CO_2 este n.

573. *14,10% SO_2.*

30 ml soluție 0,1 n de iod oxidează:

$$\frac{SO_2 \cdot 0{,}1 \cdot 30}{2 \cdot 1000} = 0{,}0961 \text{ g } SO_2.$$

La 0°C și 760 mm, 1 mol·g SO_2 ocupă un volum de 21,9 l și deci 0,0961 g SO_2 ocupă volumul:

$$V_{SO_2} = \frac{21{,}9 \cdot 0{,}0961}{SO_2} = \frac{21{,}9 \cdot 0{,}1 \cdot 30}{2 \cdot 1000} = 0{,}0330 \text{ l sau } 33{,}00 \text{ ml.}$$

Volumul de apă scursă din aspirator în timp de 2 minute este:

$$0{,}1 \cdot 2 = 0{,}2 \text{ l sau } 200{,}00 \text{ ml.}$$

Volumul total de gaz trecut prin soluție este egal cu suma volumelor apei scurse din aspirator și SO_2 oxidat de soluția de iod.

$$200{,}00 + 33{,}00 = 233{,}00 \text{ ml}$$

de aci:

$$\%SO_2 = \frac{33{,}00 \cdot 100}{233{,}00} = 14{,}16\%.$$

574. *0,082% Cl_2.*

Pentru oxidarea anhidridei arsenioase aflate în soluția de absorbție, este necesară o cantitate echivalentă de iod. Acesta este oxidat de o cantitate echivalentă de clor, conținut în gazul de analizat și deci conținutul de clor în acest gaz este:

$$\frac{Cl \cdot 0.1 \cdot 10}{1000} = 0{,}03546 \text{ g.}$$

sau, deoarece la 0°C și 760 mm, volumul unui mol·g Cl_2 este 22,022 l (vezi la anexe), volumul de clor este:

$$\frac{0{,}03546 \cdot 22{,}022}{Cl_2} = 0{,}0110 \text{ l sau } 11{,}0 \text{ ml } Cl_2.$$

Prin urmare, într-un volum de $(13{,}480+11)$ ml, se găseau 11,0 ml Cl_2.

De aci procentul de clor în volume, în gazele evacuate era

$$\%Cl_2 = \frac{100 \cdot 11}{13489+11} = 0{,}0815 = 0{,}082\%.$$

Factori

Se determină	S-a obținut	Factorul F	log F
Ag	AgCl	0,7526	8766
Al	Al_2O_3	0,5292	7236
Al_2O_3	$AlPO_4$	0,4180	6212
$CaCO_3$	CaO	1,7847	2516
$CaCO_3$	$CaSO_4$	0,7351	8664
Cl	AgCl	0,2474	3933
Cu	CuCNS	0,5226	7181
F	PbClF	0,07261	8610
Fe	Fe_2O_3	0,6994	8448
FeO	Fe	1,2865	1094
FeO	Fe_2O_3	0,8998	9542
J	AgJ	0,5406	7328
K	K_2PtCl_6	0,1608	2063
K	K_2PtCl_6 (empiric)	0,1603	2049
K	Pt	0,4005	6026
K	Pt (empiric)	0,3993	6013
KCl	$KClO_4$	0,5381	7309
KCl	Pt (empiric)	0,7614	8816
K_2O	$KClO_4$	0,3399	5314
K_2O	K_2PtCl_6 (empiric)	0,1931	2857
$KClO_3$	AgCl	0,8550	9320
Li	LiCl	0,1637	2140
Li_2O	LiCl	0,3524	5470
Mg	$Mg_2P_2O_7$	0,2185	3395
MgO	$Mg_2P_2O_7$	0,3623	5590
$MgCO_3$	$Mg_2P_2O_7$	0,7576	8794
NH_4^+	$(NH_4)_2PtCl_6$ (empiric)	0,08094	9082
Na_2O	$NaZn(UO_2)_3(C_2H_2O_2)_9 6H_2O$	0,02015	3044
Ni	$NiC_8H_{14}N_4O_4$	0,2031	3078
P	$Mg_2P_2O_7$	0,2783	4446
P	$P_2O_5 \cdot 24MoO_3$	0,01723	2362
P	$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ (empiric)	0,01639	2146
P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	0,6377	8046
P_2O_5	$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ (empiric)	0,03753	5744
S	CuO	0,4029	6052
S	$BaSO_4$	0,1373	1378
SO_4^{2-}	$BaSO_4$	0,4115	6144
SO_3	$BaSO_4$	0,3430	5353
Si	SiO_2	0,4675	6698
Sn	SnO_2	0,7877	8963
Ti	$Ti_2P_2O_9$	0,3175	5017
W	WO_3	0,7930	8993
Zn	$Zn_2P_2O_7$	0,4291	6326

Echivalenţii in analiza volumetrică.

Substanța de determinat	$\frac{M}{E}$[1]	Greut. ech.	log
I. Metoda neutralizării			
HCl	1	36,47	5619
HNO_3	1	63,02	7995
H_2SO_4	2	49,04	6906
H_3PO_4 cu metiloranj	1	98,00	9912
H_3PO_4 cu fenolftaleină	2	49,00	6902
$HCOOH$	1	46,03	6630
CH_3COOH	1	60,05	7787
$H_2C_2O_4$	2	45,02	6534
$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	2	63,03	7996
KOH	1	56,10	7490
K_2CO_3	2	69,10	8395
$NaOH$	1	40,00	6021
Na_2CO_3	2	53,00	7243
$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	2	143,1	1556
$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	2	190,7	2804
NH_3	1	17,03	2313
NH_4	1	18,04	2562
N	1	14,01	1464
CaO	2	28,04	4478
$CaCO_3$	2	50,05	6994
MgO	2	20,16	3045
Mg	2	12,16	0849
P (prin titrarea precipitatului fosfomolibdenic).	23	1,347	1294
II. Metoda precipitării			
$Ag_{metalic}$	1	107,9	0329
$AgNO_2$	1	169,9	2302
$NaCl$	1	58,45	7668
Cl	1	35,46	5497
$KCNS$	1	97,17	9875
NH_3CNS	1	76,12	8815

[1] $\frac{M}{E}$ este raportul dintre greutatea moleculară și cea echivalentă, adică numărul ech-gram la o moleculă-gram.

Substanța de determinat	M[1] / E	Greut. ech.	log
III. Metoda oxido-reducerii.			
Oxigen (O)	2	8,000	9031
H_2O_2	2	17,01	2307
$H_2C_2O_4$	2	45,02	6534
$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	2	63,03	7996
$Na_2C_2O_4$	2	67,01	8261
$C_2O_4^{2-}$	2	44,01	6436
Ca	2	20,04	3019
CaO	2	28,04	4478
$CaCO_3$	2	50,05	6994
$KMnO_4$	5	31,61	4998
Mn (prin titrarea Mn^{2+} cu permanganat)	$\frac{10}{3}$	16,48	2169
Mn (prin titrarea MnO_4^- pînă la Mn^{2+})	5	10,99	0408
MnO_2	2	43,47	6381
HNO_2	2	23,51	3712
NO_2^-	2	23,00	3618
Fe	1	55,85	7470
Fe_2O_3	2	79,85	9023
Al (prin intermediul oxichinolatului)	12	2,248	3518
Mg (prin intermediul oxichinolatului)	8	3,040	4829
Cr	3	17,34	2391
V (permanganatometric)	1	50,95	7071
$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 6H_2O$	1	392,2	5935
J	1	126,92	10356
$Na_2S_2O_3$	1	158,1	1990
$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	1	248,2	3948
$K_2Cr_2O_7$	6	49,04	6905
K_2CrO_4	3	64,73	8111
Cl	1	35,46	5497
$KClO_3$	6	20,43	3101
ClO_3^-	6	13,91	1433
$KBrO_3$	6	27,84	4446
KJO_3	6	35,67	5523
$KH(JO_3)_2$	12	32,50	5118
As_2O_3	4	49,46	6942
S	2	16,03	2049
SO_2	2	32,03	5056
H_2S	2	17,03	2315
Cu	1	63,57	8033

[1] $\frac{M}{E}$ este raportul dintre greutatea moleculară și cea echivalentă, adică numărul ech-gram la o moleculă-gram.

Constantele de disociere ale cîtorva acizi slabi și baze slabe [1]).

Substanța	Constanta de disociere K	—log K	Substanța	Constanta de disociere K	—log K
H_3AsO_3	$5,8 \cdot 10^{-10}$	9,24	Acid oxalic treapta 1	*$5,9 \cdot 10^{-2}$*	*1,23*
H_3BO_3	$5,7 \cdot 10^{-10}$	9,24	„ 2	*$6,4 \cdot 10^{-5}$*	*4,19*
H_2CO_3 treapta 1	*$4,3 \cdot 10^{-7}$*	*6,37*	Acid lactic	*$1,4 \cdot 10^{-4}$*	3,86
H_2CO_3 „ 2	*$5,6 \cdot 10^{-11}$*	*10,25*	Acid butiric	*$1,5 \cdot 10^{-5}$*	4,82
H_3PO_4 „ 1	*$7,5 \cdot 10^{-3}$*	*2,12*	Acid tartric treapta 1	*$1,0 \cdot 10^{-3}$*	*2,98*
H_3PO_4 „ 2	*$6,2 \cdot 10^{-8}$*	*7,21*	„ 2	*$4,5 \cdot 10^{-5}$*	*4,34*
H_3PO_4 „ 3	*$2,2 \cdot 10^{-13}$*	*12,67*	Acid tricloracetic	$1,3 \cdot 10^{-1}$	0,89
H_2SO_4 „ 2	*$1,2 \cdot 10^{-2}$*	*1,92*	Acid benzoic	*$6,3 \cdot 10^{-5}$*	*4,52*
H_2SO_3 „ 1	*$1,3 \cdot 10^{-2}$*	*1,89*	Fenol	$1,3 \cdot 10^{-10}$	*9,89*
H_2SO_3 „ 2	*$5 \cdot 10^{-6}$*	*5,30*	Acid salicilic treapta 1	$1,06 \cdot 10^{-3}$	2,98
H_2S „ 1	*$5,7 \cdot 10^{-8}$*	*7,24*	„ 2	$3,6 \cdot 10^{-14}$	13,44
H_2S „ 2	*$1,2 \cdot 10^{-15}$*	14,92	Acid picric	*$4,2 \cdot 10^{-1}$*	*0,38*
HNO_2	*$4 \cdot 10^{-4}$*	3,40	Acid sulfanilic	$5,9 \cdot 10^{-4}$	3,23
H_2O_2	*$2,4 \cdot 10^{-12}$*	11,62	Acid ftalic treapta 1	*$1,3 \cdot 10^{-3}$*	*2,90*
HCN	*$7,2 \cdot 10^{-10}$*	9,14	„ 2	*$3,9 \cdot 10^{-5}$*	*5,41*
Acid formic	$1,8 \cdot 10^{-4}$	3,75	NH_4OH	*$1,79 \cdot 10^{-5}$*	*4,75*
Acid succinic:					
treapta 1	*$6,9 \cdot 10^{-5}$*	*4,16*	$NH_2NH_2H_2O$	*$3 \cdot 10^{-6}$*	*5,52*
„ 2	*$2,5 \cdot 10^{-6}$*	*6,61*	Etilamină	$5,6 \cdot 10^{-4}$	*3,25*
Acid citric:					
treapta 1	*$8,4 \cdot 10^{-4}$*	*3,08*	Glicocol	$2,7 \cdot 10^{-2}$	*1,57*
„ 2	*$1,8 \cdot 10^{-5}$*	*4,74*	Anilină	*$4,0 \cdot 10^{-10}$*	*9,40*
„ 3	*$4 \cdot 10^{-6}$*	*5,40*	Piridină	$2 \cdot 10^{-9}$	*8,69*
CH_3COOH	*$1,75 \cdot 10^{-5}$*	*4,76*	Chinolină	$1 \cdot 10^{-9}$	*9,00*

[1]) In cursiv sînt date constantele termodinamice K_a bazate pe activități (vezi pag. 107), iar cu caractere obișnuite-constantele obținute după concentrațiile K_c. In multe cazuri, calculele cu K_a se pot face la fel ca și cu K_c, fără a se ține seama de coeficienții de activitate.

Vezi de asemenea *I. I. Lurie*, Tabele de calcul pentru chimiști (Tab. 29).

Produsele de solubilitate a unor săruri la ~20°

$AgCl$	$1\cdot10^{-10}$	$Fe(OH)_3$	$4\cdot10^{-38}$
$Ag_2C_2O_4$	$5\cdot10^{-12}$	Hg_2SO_4	$6\cdot10^{-7}$
$AgCNS$	$1\cdot10^{-12}$	$KClO_4$	$1\cdot10^{-2}$
Ag_2CrO_4	$2\cdot10^{-12}$	K_2PtCl_6	$5\cdot10^{-5}$
$AgBr$	$4\cdot10^{-13}$	MgC_2O_4	$9\cdot10^{-5}$
AgJ	$1\cdot10^{-16}$	$Mg(OH)_2$	$8\cdot10^{-12}$
Ag_3PO_4	$2\cdot10^{-18}$	$MgNH_4PO_4$	$3\cdot10^{-13}$
Ag_2S	$2\cdot10^{-49}$	PbJ_2	$8\cdot10^{-9}$
$BaCrO_4$	$2\cdot10^{-10}$	$PbSO_4$	$2\cdot10^{-8}$
$BaCO_3$	$7\cdot10^{-9}$	PbC_2O_4	$3\cdot10^{-11}$
$BaSO_4$	$1\cdot10^{-10}$	$PbCO_3$	$1\cdot10^{-13}$
$CaCO_3$	$1\cdot10^{-8}$	$PbCrO_4$	$2\cdot10^{-14}$
CaC_2O_4	$2\cdot10^{-9}$	PbS	$1\cdot10^{-29}$
$Ca(OH)_2$	$3\cdot10^{-5}$	$SrSO_4$	$3\cdot10^{-7}$
CaF_2	$3\cdot10^{-11}$	SrC_2O_4	$5\cdot10^{-8}$
CdS	$1\cdot10^{-27}$	$SrCO_3$	$2\cdot10^{-9}$
$Cr(OH)_3$	$5\cdot10^{-31}$	$Zn(OH)_2$	$1\cdot10^{-17}$
Cu_2J_2	$1\cdot10^{-12}$	ZnS	$8\cdot10^{-26}$

Valorile aproximative ale coeficienţilor de activitate

Tăria ionică	Valenţa			
	1	2	3	4
0	1	1	1	1
0,001	0,97	0,87	0,73	0,56
0,002	0,95	0,82	0,64	0,45
0,005	0,93	0,74	0,51	0,30
0,01	0,90	0,66	0,39	0,19
0,02	0,87	0,57	0,28	0,10
0,05	0,81	0,44	0,15	0,04
0,1	0,76	0,33	0,08	0,01
0,2	0,70	0,24	0,04	0,003

Potenţialele normale de oxido-reducere în raport cu electrodul normal de hidrogen [1] (în ordinea crescîndă a potenţialelor)

Ecuaţia reacţiei	E_0 în volţi
$Al - 3e \rightleftharpoons Al^{3+}$	$-1,7$
$Zn - 2e \rightleftharpoons Zn^{2+}$	$-0,76$
$AsO_2^- + 4OH^- - 2e \rightleftharpoons AsO_4^{3-} + 2H_2O$	$-0,71$
$S^{2-} - 2e \rightleftharpoons S_{solid}$	$-0,51$
$Fe_{solid} - 2e \rightleftharpoons Fe^{\cdot\cdot}$	$-0,44$
$C_2O_4^{2-} - 2e \rightleftharpoons 2CO_2\ g$	$(-0,20)$
$H_{2\,gaz} - 2e \rightleftharpoons 2H^+$	$0,00$
$Sn^{2+} - 2e \rightleftharpoons Sn^{4+}$	$+0,15$
$2S_2O_3^{2-} - 2e \rightleftharpoons S_4O_6^{2-}$	$+0,17$
$Cu^+ - e \rightleftharpoons Cu^{2+}$	$+0,17$
$2J^+ - 2e \rightleftharpoons J_{2\,soluţie}$	$+0,53$
$MnO_{2\,solid} + 4OH^- - 3e \rightleftharpoons MnO_4^- + 2H_2O$	$+0,57$
$HAsO_2 + 2H_2O - 2e \rightleftharpoons H_2AsO_4^- + 3H^+$	$+0,56$
$H_2O_2 - 2e \rightleftharpoons O_{2\,gaz} + 2H^+$	$+0,68$
$Fe^{2+} - e \rightleftharpoons Fe^{3+}$	$+0,77$
$HNO_2 + H_2O - 2e \rightleftharpoons NO_3^- + 3H^+$	$+0,94$
$VO^{2+} + H_2O - e \rightleftharpoons VO_2^- + 2H^+$	$+1,00$
$2H_2O - 4e \rightleftharpoons O_{2\,gaz} + 4H^+$	$+1,23$
$2Cr^{3+} + 7H_2O - 6e \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + 14H^+$	$+1,36$
$Br^- + 3H_2O - 6e \rightleftharpoons BrO_3^- + 6H^+$	$+1,44$
$Cl^- + H_2O - 2e \rightleftharpoons HOCl + H^+$	$+1,49$
$Mn^{2+} + 4H_2O - 5e \rightleftharpoons MnO_4^- + 8H^+$	$+1,51$
$Ce^{3+} - e \rightleftharpoons Ce^{4+}$	$+1,61$
$MnO_{2\,solid} + 2H_2O - 3e \rightleftharpoons MnO_4^- + 4H^+$	$+1,67$
$2H_2O - 2e \rightleftharpoons H_2O_2 + 2H^+$	$+1,8$
$2SO_4^{2-} - 2e \rightleftharpoons S_2O_8^{2-}$	$> +1,8$
$2F^- - 2e \rightarrow F_2$	$+3,0$

[1] Tabele mai amănunţite cu potenţialele de oxido-reducere sînt date în tratatele:

1) Manualul chimistului. Goshimizdat, 1952, vol. III, pag. 551.

2) *I. I. Lurie.* Tabele de calcul pentru chimişti, Goshimizdat, 1947, pag. 194.

Ecuația reacției	E_0 în volți
Potențialele normale de electrod	
$Li - e \rightleftarrows Li^+$	— 3,02
$K - e \rightleftarrows K^+$	— 2,92
$Mg - 2e \rightleftarrows Mg^{2+}$	— 2,34
$Zn - 2e \rightleftarrows Zn^{2+}$	— 0,76
$Fe - 2e \rightleftarrows Fe^{2+}$	— 0,44
$Cd - 2e \rightleftarrows Cd^{2+}$	— 0,40
$Ni - 2e \rightleftarrows Ni^{2+}$	— 0,25
$Sn - 2e \rightleftarrows Sn^{2+}$	— 0,14
$H_2 - 2e \rightleftarrows 2H^+$	0,00
$Cu - 2e \rightleftarrows Cu^{2+}$	+ 0,34
$Ag - e \rightleftarrows Ag^+$	+ 0,80
$Au - 3e \rightleftarrows Au^{3+}$	+ 1,29
$Cl_2 + 2e \rightleftarrows 2Cl^-$	+ 1,36

Densitatea și compoziția procentuală a soluțiilor de acizi

Densitatea la $\frac{15°C}{4°C}$ în vid	Procentele în greutate[1]			Densitatea la $\frac{15°C}{4°C}$ în vid	Procentele în greutate[1]		
	HCl	HNO_3	H_2SO_4		HCl	HNO_3	H_2SO_4
1,000	0,16	0,10	0,09	1,175	34,42	28,63	24,12
1,005	1,15	1,00	0,95	1,180	35,39	29,38	24,76
1,010	2,14	1,90	1,57	1,185	36,31	30,13	25,40
1,015	3,12	2,80	2,30	1,190	37,23	30,88	26,04
1,020	4,13	3,70	3,03	1,195	38,16	31,62	26,68
1,025	5,15	4,60	3,76	1,200	39,11	32,36	27,32
1,030	6,15	5,50	4,49	1,205		33,09	27,95
1,035	7,15	6,38	5,23	1,210		34,82	28,58
1,040	8,16	7,26	5,96	1,215		34,55	29,21
1,045	9,16	8,13	6,67	1,220		95,28	29,44
1,050	10,17	8,99	7,37	1,225		36,03	30,78
1,055	11,19	9,84	8,07	1,230		36,78	31,11
1,060	12,18	10,68	8,77	1,235		37,53	31,70
1,065	13,19	11,51	9,47	1,240		38,29	32,28

[1]) În multe cazuri, pentru calcule sînt mai practice normalitățile (N) și nu procentele în greutate: ele se pot calcula după datele din tabelă cu ajutorul formulelor:

$$N = \frac{1000 \cdot d \cdot p}{100 \cdot E} = \frac{10 \cdot d \cdot p}{E},$$

unde d este densitatea după tabelă, p — procentele în greutate, E — greutatea echivalentă a acidului (HCl—36,47, HNO_3—63,02, H_2SO_4—49,04.

(continuare)

Densitatea la $\frac{15°C}{4°C}$ în vid	Procentele în greutate			Densitatea la $\frac{15°C}{4°C}$ în vid	Procentele de greutate[1]		
	HCl	HNO_3	H_2SO_4		HCl	HNO_3	H_2SO_4
1,070	14,17	12,33	10,19	1,245		39,05	32,86
1,075	15,16	13,15	10,90	1,250		39,28	33,43
1,080	16,15	13,95	11,60	1,255		40,58	34,00
1,085	17,13	14,74	12,30	1,260		41,34	34,57
1,090	18,11	15,53	12,99	1,265		42,10	35,14
1,095	19,06	16,32	13,67	1,270		42,87	35,71
1,100	20,01	17,11	14,35	1,275		43,64	36,29
1,105	20,97	17,89	15,03	1,280		44,41	36,87
1,110	21,92	18,67	15,71	1,285		45,18	37,45
1,115	22,86	19,45	16,36	1,290		45,95	38,03
1,120	23,82	20,23	17,07	1,295		46,72	38,61
1,125	24,78	21,00	17,66	1,300		47,49	39,19
1,130	25,75	21,77	18,31	1,305		48,26	39,77
1,135	26,70	22,54	18,96	1,310		49,07	40,35
1,140	27,66	23,31	19,61	1,315		49,89	40,93
1,145	28,61	24,08	20,26	1,320		50,71	41,50
1,150	29,57	24,84	20,91	1,325		51,53	42,08
1,155	30,55	25,60	21,55	1,330		52,37	42,66
1,160	31,52	26,36	22,19	1,335		53,22	43,20
1,165	32,49	27,12	22,83	1,340		54,07	43,74
1,170	33,46	27,87	23,47	1,345		54,93	44,28

(continuare)

Densitatea la $\frac{15°}{4°}$ în vid	Procente în greutate		Densitatea la $\frac{15°}{4°}$ în vid	Procente în greutate	Densitatea la $\frac{15°}{4°}$ în vid	Procente în greutate
	HNO_3	H_2SO_4		H_2SO_4		H_2SO_4
1,350	55,79	44,82	1,540	63,43	1,730	79,80
1,355	56,66	45,35	1,545	63,85	1,735	80,24
1,360	57,57	45,88	1,550	64,26	1,740	80,68
1,365	58,48	44,91	1,555	64,67	1,745	81,12
1,370	59,39	46,94	1,560	65,20	1,750	81,56
1,375	60,30	47,47	1,565	65,65	1,755	82,00
1,380	61,27	48,00	1,570	66,09	1,760	82,44
1,385	62,24	48,53	1,575	66,53	1,765	83,01
1,390	63,23	49,06	1,580	66,95	1,770	83,51

Densitatea la $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ în vid	Procente în greutate		Densitatea la $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ în vid	Procente în greutate	Densitatea la $\frac{15^\circ}{4^\circ}$ în vid	Procente în greutate
	HNO_3	H_2SO_4		H_2SO_4		H_2SO_4
1 ,395	64,25	49,59	1,585	67,40	1,775	84,02
1,400	65,30	50,11	1,590	67,83	1,780	84,50
1,405	66,40	50,63	1,595	68,26	1,785	85,10
1,410	67,50	51,15	1,600	68,70	1,790	85,70
1,415	68,63	51,66	1,605	69,13	1,795	86,30
1,420	69,80	52,15	1,610	69,56	1,800	86,92
1,425	70,98	52,63	1,615	70,00	1,805	87,60
1.430	72,17	53,11	1,620	70,42	1,810	88,30
1,435	73,39	53.59	1,625	70,85	1,815	89,16
1,440	74,68	54,07	1,630	71,27	1,820	90,05
1,445	75,98	54,55	1,635	71,70	1,825	91,00
1,450	77,28	55,03	1,640	72,12	1,830	92,10
1,455	78,60	55.50	1,645	72,55	1,835	93,55
1,460	79,98	55,97	1,650	72,96	0,840	95,60
1,465	81,42	56,43	1,655	73,40	1,8405	95,95
1,470	82,90	56,90	1,660	73,81	1,8410	96,38
1,475	84,45	57,37	1,665	74,24	1,8415	97,35
1,480	86,05	57,83	1,670	74,66	1,8410	98,20
1,485	87,70	58,28	1,675	75,08	1,8405	98,52
1,490	89,60	58,74	1,680	75,50	1,8400	98,72
1,495	91,60	59,22	1,685	75,94	1,8395	98,77
1,500	94,09	59,70	1,690	76,38	1,8390	99,12
1,505	96,39	60,18	1,695	76,76	1,8385	99,31
1,510	98,10	60,65	1,700	77,17	1,8384	100,00
1,515	99,07	61,12	1,705	77,60		
1,520	99,67	61,59	1,710	78,04		
1,525		62,06	1,715	78,48		
1,530		62,53	1,720	78,92		
1,535		63,00	1,725	79,36		

Densitatea gazelor

Substanța	Formula	Greutatea moleculară	Densitatea în raport cu aerul	Greutatea 1 l la 0°C și 760 mm	Volumul unei mol/g
Azot	N_2	28,16	0,9674	1,2504	22,520
Amoniac	NH_3	17,03	0,5971	0,7708	22,094
Acetilenă	C_2H_2	26,02	0,8988	0,1791	22.219
Brom	Br_2	159,83	5,5249	7,1426	22,377
Apă (vapori)	H_2O	18,02	0,6218	0,8040	22,488
Hidrogen	H_2	2,016	0,06965	0,08987	22,434

(continuare)

Substanța	Formula	Greutatea moleculară	Densitatea în raport cu aerul	Greutatea 1 l la 0°C și 760 mm	Volumul unui mol/g
Bioxid de carbon	CO_2	44,00	1,5197	1,9768	22,258
Dician	$(CN)_2$	52,02	1,7968	2,3229	22,394
Protoxid de azot	N_2O	44,02	1,5208	1,9777	22,262
Oxigen	O_2	32,00	1,1053	1,4290	22,320
Metan	CH_4	16,03	0,5545	0,7168	22,365
Oxid de azot	NO	30,01	1,0367	1,3402	22,393
Oxid de carbon	CO	28,00	0,9673	1,2504	22,396
Propan	C_3H_8	44,06	1,5204	2,0200	21,893
Propilenă	C_3H_6	42,05	1,4527	1,878	22,391
Bioxid de sulf	SO_2	64,06	2,2639	2,9267	21,889
Hidrogen sulfurat	H_2S	34,08	2,0752	1,5393	22,140
Acid fluorhidric	HF	20,01	0,7130	0,8940	22,382
Clor	Cl_2	70,91	2,4494	3,214	22,022
Acid clorhidric	HCl	36,47	1,2684	1,6392	22,248
Acid cianhidric	HCN	27,02	0,9359	1,2096	22,336
Etan	C_2H_6	30,05	1,0381	1,3562	22,157
Etilenă	C_2H_4	38,03	0,9684	1,2609	22,259

Tensiunea vaporilor de apă deasupra apei și deasupra soluțiilor de NaCl și KOH (în mm col Hg)

Temperatura °C	10	12	14	16	18	20	22	24	26	28	30
Apă	9	11	12	14	16	18	20	22	25	28	32
Soluție saturată de NaCl	7	8	9	10	12	13	15	17	19	21	24
Soluție de KOH de 20%	8	9	10	12	13	15	17	20	22	25	28

Corecțiile pentru determinarea greutății apei conținute într-un vas, a cărui capacitate este de 1 l la 20°C

Greutatea apei $=(1000-\Delta)$ g

Vezi pag. 204–206 răspunsul la problemele 260 și 261

t °C	Δ g	t °C	Δ g	t °C	Δ g
9	1,563	16	2,200	23	3,407
10	1,614	17	2,341	24	3,618
11	1,685	18	2,492	25	3,839
12	1,766	19	2,653	26	4,070
13	1,857	20	2,824	27	4,311
14	1,958	21	3,005	28	4,562
15	2,069	22	3,196	29	4,823

Densitatea și compoziția procentuală a soluțiilor de hidroxid de potasiu și hidroxid de sodiu la 15°C.

Densitatea	% KOH	% NaOH	Densitatea	% KOH	% NaOH
1,007	0,9	0,59	1,252	27,0	22,64
1,014	1,7	1,20	1,263	28,2	23,67
1,022	2,6	1,85	1,274	28,9	24,81
1,029	3,5	2,50	1,285	29,8	25,80
1,037	4,5	3,22	1,297	30,7	26,83
1,045	5,6	3,79	1,308	31,8	27,80
1,052	6,4	4,50	1,320	32,7	28,83
1,060	7,4	5,20	1,332	33,7	29,93
1,067	8,2	5,86	1,345	34,9	31,22
1,075	9,2	6,58	1,357	35,9	32,47
1,083	10,1	7,30	1,370	36,9	33,60
1,091	10,9	8,07	1,383	37,8	34,96
1,100	12,0	8,78	1,397	38,9	36,25
1,108	12,9	9,50	1,410	39,9	37,47
1,116	13,8	10,30	1,424	40,9	38,80
1,125	14,8	11,06	1,438	42,1	39,99
1,134	15,7	11,90	1,453	43,4	41,41
1,142	16,5	12,6[illegible]	1,468	44,6	42,83
1,152	17,6	13,50	1,483	45,8	44,38
1,162	18,6	14,35	1,498	47,1	46,15
1,171	19,5	15,15	1,514	48,3	47,60
1,180	20,5	16,00	1,530	49,4	49,02
1,190	21,4	16,91	1,546	50,6	—
1,200	22,4	17,81	1,563	51,9	—
1,210	23,3	18,71	1,580	53,2	—
1,220	24,2	19,65	1,597	54,5	—
1,231	25,1	20,69	1,615	55,9	—
1,241	26,1	21,56	1,634	57,5	—

Densitatea și compoziția procentuală a soluțiilor de amoniac la 15°C.

Densitatea	% NH_3	Densitatea	% NH_3	Densitatea	% NH_3	Densitatea	% NH_3
1,000	0,00	0,970	7,31	0,940	15,63	0,910	24,99
0,998	0,45	0,968	7,82	0,938	16,22	0,908	25,65
0,996	0,91	0,966	8,33	0,936	16,82	0,906	26,31
0,994	1,37	0,964	8,84	0,934	17,42	0,904	26,98
0,992	1,84	0,962	9,35	0,932	18,03	0,902	27,65
0,990	2,31	0 960	9,91	0,930	18,64	0,900	28,33
0,988	2,80	0,958	10,47	0,928	19,25	0,898	29,01
0.986	3,30	0,956	11,03	0,926	19,87	0,896	29,69
0,984	3,80	0,954	11,60	0,924	20,49	0,894	30,37
0,982	4,30	0,952	12,17	0,922	21,12	0,892	31,05
0,980	4,80	0,950	12,74	0,920	21,75	0,890	31,75
0,978	5,30	0,948	13,31	0,918	22,39	0,888	32,50
0,976	5,80	0,946	13,88	0,916	23,03	0 886	33,25
0,974	6,30	0,944	14,46	0,914	23,68	0,884	34,10
0,972	6,80	0,942	15,04	0,912	24,33	0,882	34,95

Logaritmi

Numerele	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Părți proporționale 1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	0000	0043	0086	0128	0170	0212	0253	0294	0334	0374	4	8	12	17	21	25	29	33	37
11	0414	0453	0492	0531	0569	0607	0645	0682	0719	0755	4	8	11	15	19	23	26	30	34
12	0792	0828	0864	0899	0934	0969	1004	1038	1072	1106	3	7	10	14	17	21	24	28	31
13	1139	1173	1206	1239	1271	1303	1335	1367	1399	1430	3	6	10	13	16	19	23	26	29
14	1461	1492	1523	1553	1584	1614	1644	1673	1703	1732	3	6	9	12	15	18	21	24	27
15	1761	1790	1818	1847	1875	1903	1931	1959	1987	2014	3	6	8	11	14	17	20	22	25
16	2041	2068	2095	2122	2148	2175	2201	2227	2253	2279	3	5	8	11	13	16	18	21	24
17	2304	2330	2355	2380	2405	2430	2455	2480	2504	2529	2	5	7	10	12	15	17	20	22
18	2553	2577	2601	2625	2648	2672	2695	2718	2742	2765	2	5	7	9	12	14	16	19	21
19	2788	2810	2833	2856	2878	2900	2923	2945	2967	2989	2	4	7	9	11	13	16	18	20
20	3010	3032	3054	3075	3096	3118	3139	3160	3181	3201	2	4	6	8	11	13	15	17	19
21	3222	3243	3263	3284	3304	3324	3345	3365	3385	3404	2	4	6	8	10	12	14	16	18
22	3424	3444	3464	3483	3502	3522	3541	3560	3579	3598	2	4	6	8	10	12	14	15	17
23	3617	3636	3655	3674	3692	3711	3729	3747	3766	3784	2	4	6	7	9	11	13	15	17
24	3802	3820	3838	3856	3874	3892	3909	3927	3945	3962	2	4	5	7	9	11	12	14	16
25	3979	3997	4014	4031	4048	4065	4082	4099	4116	4133	2	3	5	7	9	10	12	14	15
26	4150	4166	4183	4200	4216	4232	4249	4265	4281	4298	2	3	5	7	8	10	11	13	15
27	4314	4330	4346	4362	4378	4393	4409	4425	4440	4456	2	3	5	6	8	9	11	13	14
28	4472	4487	4502	4518	4533	4548	4564	4579	4594	4609	2	3	5	6	8	9	11	12	14
29	4624	4639	4654	4669	4683	4698	4713	4728	4742	4757	1	3	4	6	7	9	10	12	13
30	4771	4786	4800	4814	4829	4843	4857	4871	4886	4900	1	3	4	6	7	9	10	11	13
31	4914	4928	4942	4955	4969	4983	4997	5011	5024	5038	1	3	4	6	7	8	10	11	12
32	5051	5065	5079	5092	5105	5119	5132	5145	5159	5172	1	3	4	5	7	8	9	11	12
33	5185	5198	5211	5224	5237	5250	5263	5276	5289	5302	1	3	4	5	6	8	9	10	12
34	5315	5328	5340	5353	5366	5378	5391	5403	5416	5428	1	3	4	5	6	8	9	10	11
35	5441	5453	5465	5478	5490	5502	5514	5527	5539	5551	1	2	4	5	6	7	9	10	11
36	5563	5575	5587	5599	5611	5623	5635	5647	5658	5670	1	2	4	5	6	7	8	10	11
37	5682	5694	5705	5717	5729	5740	5752	5763	5775	5786	1	2	3	5	6	7	8	9	10
38	5798	5809	5821	5832	5843	5855	5866	5877	5888	5899	1	2	3	5	6	7	8	9	10
39	5911	5922	5933	5944	5955	5966	5977	5988	5999	6010	1	2	3	4	5	7	8	9	10

Numerele	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Părţi proporţionale 1	2	3	4	5	6	7	8	9
40	6021	6031	6042	6053	6064	6075	6085	6096	6107	6117	1	2	3	4	5	6	8	9	10
41	6128	6138	6149	6160	6170	6180	6191	6201	6212	6222	1	2	3	4	5	6	7	8	9
42	6232	6243	6253	6263	6274	6284	6294	6304	6314	6325	1	2	3	4	5	6	7	8	9
43	6335	6345	6354	6365	6375	6385	6395	6405	6415	6425	1	2	3	4	5	6	7	8	9
44	6435	6444	6454	6464	6474	6484	6493	6503	6513	6522	1	2	3	4	5	6	7	8	9
45	6532	6542	6551	6561	6571	6580	6590	6599	6609	6618	1	2	3	4	5	6	7	8	9
46	6628	6637	6646	6656	6665	6675	6684	6693	6702	6712	1	2	3	4	5	6	7	7	8
47	6721	6730	6739	6749	6758	6767	6776	6785	6794	6803	1	2	3	4	5	5	6	7	8
48	6812	6821	6830	6839	6848	6857	6866	6875	6884	6893	1	2	3	4	4	5	6	7	8
49	6902	6911	6920	6928	6937	6946	6955	6964	6972	6981	1	2	3	4	4	5	6	7	8
50	6990	6998	7007	7016	7024	7033	7042	7050	7059	7067	1	2	3	3	4	5	6	7	8
51	7076	7084	7093	7101	7110	7118	7126	7135	7143	7152	1	2	3	3	4	5	6	7	8
52	7160	7168	7177	7185	7193	7202	7210	7218	7226	7235	1	2	2	3	4	5	6	7	7
53	7243	7251	7259	7267	7275	7284	7292	7300	7308	7316	1	2	2	3	4	5	6	6	7
54	7324	7332	7340	7348	7356	7364	7372	7380	7388	7396	1	2	2	3	4	5	6	6	7
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474	1	2	2	3	4	5	5	6	7
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551	1	2	2	3	4	5	5	6	7
57	7559	7560	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627	1	2	2	3	4	5	5	6	7
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701	1	1	2	3	4	4	5	6	7
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774	1	1	2	3	4	4	5	6	7
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846	1	1	2	3	4	4	5	6	6
61	7853	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917	1	1	2	3	4	4	5	6	6
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987	1	1	2	3	3	4	5	6	6
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055	1	1	2	3	3	4	5	5	6
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122	1	1	2	3	3	4	5	5	6
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189	1	1	2	3	3	4	5	5	6
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254	1	1	2	3	3	4	5	5	6
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319	1	1	2	3	3	4	5	5	6
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382	1	1	2	3	3	4	4	5	6
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445	1	1	2	3	3	4	4	5	6

Numerele	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Părţi proporţionale 1	2	3	4	5	6	7	8	9
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506	1	1	2	2	3	4	4	5	6
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567	1	1	2	2	3	4	4	5	5
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627	1	1	2	2	3	4	4	5	5
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686	1	1	2	2	3	4	4	5	5
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745	1	1	2	2	3	4	4	5	5
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802	1	1	2	2	3	3	4	5	5
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859	1	1	2	2	3	3	4	5	5
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915	1	1	2	2	3	3	4	4	5
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971	1	1	2	2	3	3	4	4	5
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025	1	1	2	2	3	3	4	4	5
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079	1	1	2	2	3	3	4	4	5
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133	1	1	2	2	3	3	4	4	5
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186	1	1	2	2	3	3	4	4	5
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238	1	1	2	2	3	3	4	4	5
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289	1	1	2	2	3	3	4	4	5
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340	1	1	2	2	3	3	4	4	5
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390	1	1	2	2	3	3	4	4	5
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440	0	1	1	2	2	3	3	4	4
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489	0	1	1	2	2	3	3	4	4
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538	0	1	1	2	2	3	3	4	4
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586	0	1	1	2	2	3	3	4	4
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633	0	1	1	2	2	3	3	4	4
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680	0	1	1	2	2	3	3	4	4
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727	0	1	1	2	2	3	3	4	4
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773	0	1	1	2	2	3	3	4	4
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818	0	1	1	2	2	3	3	4	4
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863	0	1	1	2	2	3	3	4	4
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908	0	1	1	2	2	3	3	4	4
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952	0	1	1	2	2	3	3	4	4
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996	0	1	1	2	2	3	3	3	4

Antilogaritmi

Logaritmi	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Părți proporționale								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
.00	1000	1002	1005	1007	1009	1012	1014	1016	1019	1021	0	0	1	1	1	1	2	2	2
.01	1023	1026	1028	1030	1033	1035	1038	1040	1042	1045	0	0	1	1	1	1	2	2	2
.02	1047	1050	1052	1054	1057	1059	1062	1064	1067	1069	0	0	1	1	1	1	2	2	2
.03	1072	1074	1076	1079	1081	1084	1086	1089	1091	1094	0	0	1	1	1	1	2	2	2
.04	1096	1099	1102	1104	1107	1109	1112	1114	1117	1119	0	1	1	1	1	2	2	2	2
.05	1122	1125	1127	1130	1132	1135	1138	1140	1143	1146	0	1	1	1	1	2	2	2	2
.06	1148	1151	1153	1156	1159	1161	1164	1167	1169	1172	0	1	1	1	1	2	2	2	2
.07	1175	1178	1180	1183	1186	1189	1191	1194	1197	1199	0	1	1	1	1	2	2	2	2
.08	1202	1205	1208	1211	1213	1216	1219	1222	1225	1227	0	1	1	1	1	2	2	2	3
.09	1230	1233	1236	1239	1242	1245	1247	1250	1253	1256	0	1	1	1	1	2	2	2	3
.10	1259	1262	1265	1268	1271	1274	1276	1279	1282	1285	0	1	1	1	1	2	2	2	3
.11	1288	1291	1294	1297	1300	1303	1306	1309	1312	1315	0	1	1	1	2	2	2	2	3
.12	1318	1321	1324	1327	1330	1334	1337	1340	1343	1346	0	1	1	1	2	2	2	2	3
.13	1349	1352	1355	1358	1361	1365	1368	1371	1374	1377	0	1	1	1	2	2	2	3	3
.14	1380	1384	1387	1390	1393	1396	1400	1403	1406	1409	0	1	1	1	2	2	2	3	3
.15	1413	1416	1419	1422	1426	1429	1432	1435	1439	1442	0	1	1	1	2	2	2	3	3
.16	1445	1449	1452	1455	1459	1462	1466	1469	1472	1476	0	1	1	1	2	2	2	3	3
.17	1479	1483	1486	1489	1493	1496	1500	1503	1507	1510	0	1	1	1	2	2	2	3	3
.18	1514	1517	1521	1524	1528	1531	1535	1538	1542	1545	0	1	1	1	2	2	2	3	3
.19	1549	1552	1556	1560	1563	1567	1570	1574	1578	1581	0	1	1	1	2	2	3	3	3
.20	1585	1589	1592	1596	1600	1603	1607	1611	1614	1618	0	1	1	1	2	2	3	3	3
.21	1622	1626	1629	1633	1637	1641	1644	1648	1652	1656	0	1	1	2	2	2	3	3	3
.22	1660	1663	1667	1671	1675	1679	1683	1687	1690	1694	0	1	1	2	2	2	3	3	3
.23	1698	1702	1706	1710	1714	1718	1722	1726	1730	1734	0	1	1	2	2	2	3	3	4
.24	1738	1742	1746	1750	1754	1758	1762	1766	1770	1774	0	1	1	2	2	2	3	3	4
.25	1778	1782	1786	1791	1795	1799	1803	1807	1811	1816	0	1	1	2	2	2	3	3	4
.26	1820	1824	1828	1832	1837	1841	1845	1849	1854	1858	0	1	1	2	2	3	3	3	4
.27	1862	1866	1871	1875	1879	1884	1888	1892	1897	1901	0	1	1	2	2	3	3	3	4
.28	1905	1910	1914	1919	1923	1928	1932	1936	1941	1945	0	1	1	2	2	3	3	4	4
.29	1950	1954	1959	1963	1968	1972	1977	1982	1986	1991	0	1	1	2	2	3	3	4	4
.30	1995	2000	2004	2009	2014	2018	2023	2028	2032	2037	0	1	1	2	2	3	3	4	4
.31	2042	2046	2051	2056	2061	2965	2070	2075	2080	2084	0	1	1	2	2	3	3	4	4
.32	2089	2094	2099	2104	2109	2113	2118	2123	2128	2133	0	1	1	2	2	3	3	4	4
.33	2138	2143	2148	2153	2158	2163	2168	2173	2178	2183	0	1	1	2	2	3	3	4	4
.34	2188	2193	2198	2203	2208	2216	2218	2223	2228	2234	1	1	2	2	3	3	4	4	5

Logaritmi	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Părţi proporţionale								
											1	2	3	4	5	6	7	8	9
.35	2239	2244	2249	2254	2259	2265	2270	2275	2280	2286	1	1	2	2	3	3	4	4	5
.36	2291	2296	2301	2307	2312	2317	2323	2328	2333	2339	1	1	2	2	3	3	4	4	5
.37	2344	2350	2355	2360	2366	2371	2377	2382	2388	2393	1	1	2	2	3	3	4	4	5
.38	2399	2404	2410	2415	2421	2427	2432	2438	2443	2449	1	1	2	2	3	3	4	4	5
.39	2455	2460	2466	2472	2477	2483	2489	2495	2500	2506	1	1	2	2	3	3	4	5	5
.40	2512	2518	2523	2529	3535	2541	2547	2553	2559	2564	1	1	2	2	3	4	4	5	5
.41	2570	2576	2582	2588	2594	2600	2606	2612	2618	2624	1	1	2	2	3	4	4	5	5
.42	2630	2636	2642	2649	2655	2661	2667	2673	2679	2685	1	1	2	2	3	4	4	5	6
.43	2692	2698	2704	2710	2716	2723	2729	2735	2742	2748	1	1	2	3	3	4	4	5	6
.44	2754	2761	2767	2773	2780	2786	2793	2799	2805	2812	1	1	2	3	3	4	4	5	6
.45	2818	2825	2831	2838	2844	2851	2858	2864	2871	2877	1	1	2	3	3	4	5	5	6
.46	2884	2891	2897	2904	2911	2917	2924	2931	2938	2944	1	1	2	3	3	4	5	5	6
.47	2951	2958	2965	2972	2979	2985	2992	2999	3006	3013	1	1	2	3	3	4	5	5	6
.48	3020	3027	3034	3041	3048	3055	3062	3069	3076	3083	1	1	2	3	4	4	5	6	6
.49	3090	3097	3105	3112	3119	3126	3133	3141	3148	3155	1	1	2	3	4	4	5	6	6
.50	3162	3170	3177	3184	3192	3199	3206	3214	3221	3228	1	1	2	3	4	4	5	6	7
.51	3236	3243	3251	3258	3266	3273	3281	3289	3296	3304	1	2	2	3	4	5	5	6	7
.52	3311	3319	3327	3334	3342	3350	3357	3365	3373	3381	1	2	2	3	4	5	5	6	7
.53	3388	3396	3404	3412	3420	3428	3436	3443	3451	3459	1	2	2	3	4	5	6	6	7
.54	3467	3475	3483	3491	3499	3508	3516	3524	3532	3540	1	2	2	3	4	5	6	6	7
.55	3548	3556	3565	3573	3581	3589	3597	3606	3614	3622	1	2	2	3	4	5	6	7	7
.56	3631	3639	3648	3656	3664	3673	3681	3690	3698	3707	1	2	3	3	4	5	6	7	8
.57	3715	3724	3733	3741	3750	3758	3767	3776	3784	3793	1	2	3	3	4	5	6	7	8
.58	3802	3811	3819	3828	3837	3846	3855	3864	3873	3882	1	2	3	4	4	5	6	7	8
.59	3890	3899	3908	3917	3926	3936	3945	3954	3963	3972	1	2	3	4	5	5	6	7	8
.60	3981	3990	3999	4009	4018	4027	4036	4046	4055	4064	1	2	3	4	5	6	6	7	8
.61	4074	4083	4093	4102	4111	4121	4130	4140	4150	4159	1	2	3	4	5	6	7	8	9
.62	4169	4178	4188	4198	4207	4217	4227	4236	4246	4256	1	2	3	4	5	6	7	8	9
.63	4266	4276	4285	4295	4305	4315	4325	4335	4345	4355	1	2	3	4	5	6	7	8	9
.64	4365	4375	4385	4395	4406	4416	4426	4436	4446	4457	1	2	3	4	5	6	7	8	9
.65	4467	4477	4487	4498	4508	4519	4529	4539	4550	4560	1	2	3	4	5	6	7	8	9
.66	4571	4581	4592	4603	4613	4624	4634	4645	4656	4667	1	2	3	4	5	6	7	9	10
.67	4677	4688	4699	4710	4721	4732	4742	4753	4764	4775	1	2	3	4	5	7	8	9	10
.68	4786	4797	4808	4819	4831	4842	4853	4864	4875	4887	1	2	3	4	6	7	8	9	10
.69	4898	4909	4920	4932	4943	4955	4966	4977	4989	5000	1	2	3	5	6	7	8	9	10

Logaritmi	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Părți proporționale 1	2	3	4	5	6	7	8	9
.70	5012	5023	5035	5047	5058	5070	5082	5093	5105	5117	1	2	4	5	6	7	8	9	11
.71	5129	5140	5152	5164	5176	5188	5200	5212	5224	5236	1	2	4	5	6	7	8	10	11
.72	5248	5260	5272	5284	5297	5309	5321	5333	5346	5358	1	2	4	5	6	7	9	10	11
.73	5370	5383	5395	5408	5420	5433	5445	5458	5470	5483	1	3	4	5	6	8	9	10	11
.74	5495	5508	5521	5534	5546	5559	5572	5585	5598	5610	1	3	4	5	6	8	9	10	12
.75	5623	5636	5649	5662	5675	5689	5702	5715	5728	5741	1	3	4	5	7	8	9	10	12
.76	5754	5768	5781	5794	5808	5821	5834	5848	5861	5875	1	3	4	5	7	8	9	11	12
.77	5888	5902	5916	5929	5943	5957	5970	5984	5998	6012	1	3	4	5	7	8	10	11	12
.78	6026	6039	6053	6067	6081	6095	6109	6124	6138	6152	1	3	4	6	7	8	10	11	13
.79	6166	6180	6194	6209	6223	6237	6252	6266	6281	6295	1	3	4	6	7	9	10	11	13
.80	6310	6324	6339	6353	6368	6383	6397	6412	6427	6442	1	3	4	6	7	9	10	12	13
.81	6457	6471	6486	6501	6516	6531	6546	6561	6577	6592	2	3	5	6	8	9	11	12	14
.82	6607	6622	6637	6653	6668	6683	6699	6714	6730	6745	2	3	5	6	8	9	11	12	14
.83	6761	6776	6792	6808	6823	6839	6855	6871	6887	6902	2	3	5	6	8	9	11	13	14
.84	6918	6934	6950	6966	6982	6998	7015	7031	7047	7063	2	3	5	6	8	10	11	13	15
.85	7079	7096	7112	7129	7145	7161	7178	7194	7211	7228	2	3	5	7	8	10	12	13	15
.86	7244	7261	7278	7295	7311	7328	7345	7362	7379	7396	2	3	5	7	8	10	12	13	15
.87	7413	7430	7447	7464	7482	7499	7516	7534	7551	7568	2	3	5	7	9	10	12	14	16
.88	7586	7603	7621	7638	7656	7674	7691	7709	7727	7745	2	4	5	7	9	11	12	14	16
.89	7762	7780	7798	7816	7834	7852	7870	7889	7907	7925	2	4	5	7	9	11	13	14	16
.90	7943	7962	7980	7998	8017	8035	8054	8072	8091	8110	2	4	6	7	9	11	13	15	17
.91	8128	8147	8166	8185	8204	8222	8241	8260	8279	8299	2	4	6	8	9	11	13	15	17
.92	8318	8337	8356	8375	8395	8414	8433	8453	8472	8492	2	4	6	8	10	12	14	15	17
.93	8511	8531	8551	8570	8590	8610	8630	8650	8670	8690	2	4	6	8	10	12	14	16	18
.94	8710	8730	8750	8770	8790	8810	8831	8851	8872	8892	2	4	6	8	10	12	14	16	18
.95	8913	8933	8954	8974	8995	9016	9036	9057	9078	9099	2	4	6	8	10	12	15	17	19
.96	9120	9141	9162	9183	9204	9226	9247	9268	9290	9311	2	4	6	8	11	13	15	17	19
.97	9333	9354	9376	9397	9419	9441	9462	9484	9506	9528	2	4	7	9	11	13	15	17	20
.98	9550	9572	9594	9616	9638	9661	9683	9705	9727	9750	2	4	7	9	11	13	16	18	20
.99	9772	9795	9817	9840	9863	9886	9908	9931	9954	9977	2	5	7	9	11	14	16	18	20

INDICE ALFABETIC
(după Nr. Nr. problemelor)

A. Probleme cu caracter general

	Nr. Nr. problemelor	Nr. paginilor (enunț și răspuns)
Apa, determinarea în diferite substanțe, vezi și Umiditatea substanțelor	543, 546	137, 139, 273, 274,
Balanța și cîntărirea:		
determinarea sensibilității balanței (valorii diviziunilor	35, 39	21, 150, 151
punctele de echilibru ale balanței	33—36	20, 21, 150, 151
determinarea greutății (masei) unui corp	37, 38, 42—46	21, 22 151—153
exactitatea cîntăririi	34, 52—54	21, 23, 155
corecțiile pentru cutia cu greutăți	48—51	22, 23, 153—155
corecțiile pentru pierderea de greutate în aer	55—66	25, 26, 155—156
corecția pentru inegalitatea brațelor balanței	40, 41, 47	21, 22, 151—153
Corecții la analiză, vezi Erori de analiză		
Cotarea vaselor de măsură, vezi Unitățile de măsură ale capacității vaselor		
Determinări paralele (de verificare), vezi Verificarea analizei prin calcul	24, 25, 89, 97—99, 111, 265	18, 31, 33, 35, 93, 148, 160—162, 165, 207
Erori de analiză:		
gravimetrică	89, 164—174	31, 59—61
volumetrică	263—270, 365—366, 376, 377, 384—386, 432, 450, 451, 468—470	93, 94, 109, 110, 116, 121, 123, 206—209, 228, 232, 235, 236, 245, 251, 252, 256—258

	Nr. Nr. problemelor	Nr. paginilor (enunţ şi răspuns)
Erori de analiză şi măsură, vezi Erori de analiză şi Erori de măsură		
Erori de măsură	24, 25, 259, 260, 263—268	18, 92, 93, 140, 204—208
Exactitatea calculelor, vezi Erori de măsură		
Factori de transformare	200—214	73—75, 190—192
(vezi şi probele cu greutăţi corespunzînd factorilor de transformare)	215—221, 329, 330	78, 101, 192, 193, 220
Formulele compoziţiei unei substanţe	127, 132	40, 41, 169—171
(determinarea după rezultatele analizei)	175—185, 321, 322	64, 65, 100, 185—188, 218, 219
Greutatea echivalentă (vezi pag. 9 şi 90)	3—4, 105, 106, 110, 271—279, 395, 396	16, 35, 95, 96, 111, 112, 143, 144, 163, 164, 209, 210, 238—240
echivalent electrochimic	471	127, 259
Indicele concentraţiei ionilor	*p*H 357—394	108—111, 225—238
	*p*Cl 463—468	122, 123, 255, 256
Legile	gazelor 529—537	136, 137, 271, 272
	electrolizei 472—512	127—130, 259—266
Metode de analiză:		
gravimetrică	67—221	29—78, 157—193
volumetrică	271—470	95—123, 209—258
electroanaliza	471—512	127—130, 259—266
colorimetrică	513—528	131—135, 267—270
analiza gazelor	529—574	136—142, 271—282
analiza de fază	544—546	138, 139, 274
fotocolorimetrică	527—528	134, 135, 269
Pierderi prin calcinare (p. p. c.)	89, 101, 102	31, 33, 34, 160, 162
Potenţialul de oxido-reducere	445—452	120, 121, 249—253
Potenţial electrochimic	499—512	129, 130, 263—266
Solubilitatea precipitatelor (produsele de solubilitate)	222—258	84—87, 193—203

	Nr. Nr. proble-melor	Nr. paginilor (enunț și răspuns)
Soluții de lucru:		
preparare (probleme generale)	8–22	17, 18, 145–147
(pentru metoda neutralizării)	280–294	96, 97, 210–213
(pentru metoda oxi-reducerii)	397–406 și 444	112, 113, 118, 240–242, 249
(pentru metoda precipitării)	453	121, 253
determinarea concentrației		
în metoda neutralizării	265–268, 270–306 și 340–341	93, 94 - 99, 102, 207, 208–215, 221, 222
în metoda oxi-reducerii	409–416, 438	113, 114, 117, 242, 243, 246
în metoda precipitării	453, 456	121, 253, 254
Substanța cîntărită (calcul):		
pentru analiza gravimetrică	186–192, 215–221	66, 78, 188, 189, 192, 193
pentru analiza volumetrică	325–330, 408, 419, 421, 437, 454, 460	101, 113, 114, 117, 121, 122, 219, 220, 242, 243, 244, 246, 253, 254
pentru analiza gazvolumetrică	540, 545	137, 138, 273, 274
Substanța uscată (raportarea la substanța uscată), vezi și Umiditatea substanțelor	142–157	52–54, 175–179
Umiditatea substanțelor, determinarea (vezi și Substanța uscată)	100, 101, 544	33, 34, 138, 162, 274
Unități de măsură:		
cantitatea (masa) unei substanțe	1–5, 271–279, 395–396	16, 95, 96, 111, 112, 143, 144, 209, 210, 238–240
compoziția unei substanțe	23–25, 116, 133–135	18, 36, 45, 147, 148, 166, 171, 172
capacitatea vaselor	259–263	92, 93, 204–207
concentrația soluțiilor	8–12, 16, 18–19	17, 145, 146
pentru rezultatul calculelor	6–7	16, 144, 145
Verificarea analizei prin calcul (vezi și Determinările paralele)	111, 133–138, 140	35, 45–47, 49, 165, 171–174

	Nr. Nr. problemelor	Nr. paginilor (enunț și răspuns)
Volumele soluțiilor, cantitatea necesară:		
pentru analiza gravimetrică	193—199	68, 69, 189, 190
pentru analiza volumetrică . . . . (vezi și Unitățile de măsură ale capacității vaselor)	331—336, 350—352, 417, 439, 458	101, 103, 114, 117, 122, 220, 221, 224, 243, 246, 254

B. Probleme pentru analizele diferitelor substanțe

Acizi:		
azotic	313, 345	99, 103, 217, 222
sulfuric	307, 319, 328, 443	99, 100, 101, 118, 216, 218, 220, 248
clorhidric	310, 316	99, 216, 217
fosforic	314	99, 217
oxalic	322	100, 219
Alcalii	308, 309, 321, 323, 325, 337, 355	99, 100, 101, 104, 216, 218, 219, 221, 225
Aliaje, vezi Metale		
Apa (naturală)	111, 133—135, 141, 320, 329, 338, 348, 353, 521	35, 36, 45, 49, 100, 101, 102, 103, 104, 133, 165, 171, 172, 175, 218, 220, 221, 223, 224, 268
Argila (vezi și Silicatii)	123, 145, 146	41, 52, 53, 169, 176
Azotat de potasiu (vezi și Săruri)	324, 330, 339, 538	100, 101, 102, 137, 219, 220, 221, 272
Bicarbonat (vezi și Săruri)	356	104, 225
Bisulfit (vezi și Săruri)	441	118, 247
Calcar (vezi și Dolomit)	88, 143, 152, 326, 327, 342, 425, 539	31, 52, 54, 101, 102, 115, 137, 160, 175, 176, 177, 219, 220, 222, 244, 273
Ciment (vezi și Silicati)	102, 115, 190, 200, 202	34, 36, 68, 73, 162, 166, 188, 190
Clorură de calciu	428	115, 244

	Nr. Nr. proble-melor	Nr. paginilor (enunţ şi răspuns)
Dolomit, vezi Calcar	89, 152, 166, 346, 427, 546	31, 54, 60, 103, 115, 139, 160, 177, 182, 223, 244, 274
Fosforite	86, 128, 131, 151, 317, 343	31, 41, 53, 99, 102, 159, 169, 170, 177, 218, 222
Gaze	547—574	139—142, 274—282
Ghips (vezi şi Săruri)	147, 157, 543	53, 54, 137, 176, 179, 273
Granit, vezi Minerale		
Huilă	153—156, 429, 461	54, 115, 122, 178—179, 244, 254
Îngrăşăminte (minerale), vezi şi Fosforite, Săruri	317, 343, 354	99, 102, 104, 218, 222, 224, 225
Metale şi aliaje:		
antifricţiune	430	115, 245
bronz	204	74, 191
alamă	90	32, 160
plumb	519, 520	133, 268
determinarea în metale a		
aluminiului	204	74, 191
bismutului	519	133, 268
manganului	516	132, 267
cuprului	90	32, 160
staniului	90, 430	32, 115, 160, 245
plumbului	420	114, 244
stibiului	430, 520	115, 133, 245, 268
Minerale, vezi şi Silicaţi	85, 99, 127, 131, 132, 139, 151, 164, 165, 183, 543—546	31, 33, 40, 41, 49, 53, 59, 64, 137—139, 159, 162, 169, 170, 171, 174, 177, 181, 182, 187, 273, 274
Minereuri:		
de fier	98, 126, 179, 206, 215, 217, 418, 419, 421, 426, 431	33, 38, 64, 74, 78, 114—116, 161, 168, 186, 191—193, 243—245

	Nr. Nr. problemelor	Nr. paginilor (enunț și răspuns)
de cupru	116, 149, 184, 424	53, 65, 96, 115, 166, 177, 188, 244
de staniu	219, 220	78, 193
pirita	99	33, 162
de argint	183	64, 65, 187
de sulfuri	183	64, 65, 187
de stibiu (stibină)	93, 183	32, 64, 65, 187
de crom (cromit)	182	64, 186
de zinc	109, 150, 181, 185	35, 53, 64, 65, 164, 177, 186, 188
determinarea cobaltului	517	132, 267
Oțel, determinarea		
vanadiului	523	133, 268
volframului	83	31, 159
cobaltului	97	33, 161
molibdenului	522	133, 268
nichelului	82	31, 159
sulfului	423, 434	115, 116, 244, 246
fosforului	528	135, 269
cromului	435, 438, 525	116, 117, 134, 246, 268
Pirita	99	33, 162
Săruri (*diferite*) **și soluțiile lor**	67—78, 91—96, 105—108, 119, 120, 147, 158, 159, 161, 162, 167—174, 175, 178, 186, 189, 191, 192, 209—214, 218, 221, 311—312, 315, 318, 323, 324, 330, 347, 433, 436, 439, 442, 455, 457, 462, 513, 527	29—30, 32, 35, 37, 53, 57, 58, 60, 61, 64, 66, 74, 75, 78, 99—101, 103, 116—118, 121, 122, 131, 134, 157—158, 160—161, 163 164, 166—167, 176, 179—181, 182—185, 188, 189, 191, 192, 193, 216, 217, 218, 219, 220, 223, 245—248, 253, 254, 267, 269
Săruri (*tehnice*):		
bicarbonat	356	104, 225
bisulfit	441	118, 247
ghips	147	53, 176

	Nr. Nr. problemelor	Nr. paginilor (enunț și răspuns)
azotat de sodiu	324, 330, 339, 538	100, 101, 102, 137, 219—221, 272
sulfat de sodiu	91, 108, 440	32, 35, 117, 160, 164, 246
clorură de calciu	428	115, 244
îngrășăminte (minerale) (vezi și Fosforiți)	354	104, 224—225
Silicați (vezi și Minerale, Ciment)	79, 84, 101—104, 110, 121—124, 130, 142, 144—146, 148, 160, 163, 180, 181, 205, 216, 515, 518, 526	30, 31, 33—34, 35, 37, 41, 52, 53, 57, 58, 64, 74, 78, 132, 134, 159, 162—164, 167, 168, 169, 175, 176, 177, 180, 181, 186, 191, 192, 267, 268
Substanțe organice:	(făină) 349 (acid-oxalic) 442	103, 224 118, 247—248
Sulfat de sodiu (potasiu) (vezi și Săruri)	440 (91, 108)	117, 246 (32, 35, 160, 164)
Superfosfat (vezi și Fosforite)	317, 343	99, 102, 218, 222
Terenuri (soluri)	136—138, 140	46—47, 49, 172—174
Zgură	112—115, 118, 514	36, 37, 132, 165—166, 267

Tehnoredactor: Dragomir E.
Corector responsabil: Bernstein M.

Dat la cules 8.I.1955. Bun de tipar 17.I.1955. Hîrtie semi velină 65 g/m², 61×86/16. Coli editoriale 19. Coli de tipar 19,25 Prețul unui exemplar Lei 14,40. Comanda S 2689 A. 04925. Indicele de clasificare pentru bibliotecile mari și mici 545.

Tiparul executat sub comanda nr. 382 la Intreprinderea Poligrafică Timișoara, str. Popa Șapcă 8, R.P.R.

SISTEMUL PERIODIC AL ELEMENTELOR AL LUI D. I. MENDELEEV

PERIOADA	RÎNDUL	GRUPELE ELEMENTELOR I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			0
1	I	H 1 1,0080 1						(H)				He 2 4,003 2
2	II	Li 3 6,940 1 2	Be 4 9,013 2 2	B 5 10,82 3 2	C 6 12,010 4 2	N 7 14,008 5 2	O 8 16 6 2	F 9 19,00 7 2				Ne 10 20,183 8 2
3	III	Na 11 22,997 1 8 2	Mg 12 24,32 2 8 2	Al 13 26,98 3 8 2	Si 14 28,09 4 8 2	P 15 30,975 5 8 2	S 16 32,066 6 8 2	Cl 17 35,457 7 8 2				Ar 18 39,944 8 8 2
4	IV	K 19 39,100 1 8 8 2	Ca 20 40,08 2 8 8 2	Sc 21 44,96 2 9 8 2	Ti 22 47,90 2 10 8 2	V 23 50,95 2 11 8 2	Cr 24 52,01 1 13 8 2	Mn 25 54,93 2 13 8 2	Fe 26 55,85 2 14 8 2	Co 27 58,94 2 15 8 2	Ni 28 58,69 2 16 8 2	
	V	Cu 29 63,54 1 18 8 2	Zn 30 65,38 2 18 8 2	Ga 31 69,72 3 18 8 2	Ge 32 72,60 4 18 8 2	As 33 74,91 5 18 8 2	Se 34 78,96 6 18 8 2	Br 35 79,916 7 18 8 2				Kr 36 83,80 8 18 8 2
5	VI	Rb 37 85,48 1 8 18 8 2	Sr 38 87,63 2 8 18 8 2	Y 39 88,92 2 9 18 8 2	Zr 40 91,22 2 10 18 8 2	Nb 41 92,91 1 12 18 8 2	Mo 42 95,95 1 13 18 8 2	Tc 43 [99] 2 13 18 8 2	Ru 44 101,7 1 15 18 8 2	Rh 45 102,91 1 16 18 8 2	Pd 46 106,7 0 18 18 8 2	
	VII	Ag 47 107,880 1 18 18 8 2	Cd 48 112,41 2 18 18 8 2	In 49 114,76 3 18 18 8 2	Sn 50 118,70 4 18 18 8 2	Sb 51 121,76 5 18 18 8 2	Te 52 127,61 6 18 18 8 2	J 53 126,91 7 18 18 8 2				Xe 54 131,3 8 18 18 8 2
6	VIII	Cs 55 132,91 1 8 18 18 8 2	Ba 56 137,36 2 8 18 18 8 2	La ★ 57 138,92 2 9 18 18 8 2	Hf 72 178,6 2 10 32 18 8 2	Ta 73 180,88 2 11 32 18 8 2	W 74 183,92 2 12 32 18 8 2	Re 75 186,31 2 13 32 18 8 2	Os 76 190,2 2 14 32 18 8 2	Ir 77 193,1 2 15 32 18 8 2	Pt 78 195,23 1 17 32 18 8 2	
	IX	Au 79 197,2 1 18 32 18 8 2	Hg 80 200,61 2 18 32 18 8 2	Tl 81 204,39 3 18 32 18 8 2	Pb 82 207,21 4 18 32 18 8 2	Bi 83 209,00 5 18 32 18 8 2	Po 84 210 6 18 32 18 8 2	At 85 [210] 7 18 32 18 8 2				Rn 86 222 8 18 32 18 8 2
7	X	Fr 87 [223] 1 8 18 32 18 8 2	Ra 88 226,05 2 8 18 32 18 8 2	Ac ★★ 89 227 2 9 18 32 18 8 2	(Th)	(Pa)	(U)					

★ LANTANIDELE 58–71

Ce 58 140,13 2 8 20 18 8 2	Pr 59 140,92 2 8 21 18 8 2	Nd 60 144,27 2 8 22 18 8 2	Pm 61 [145] 2 8 23 18 8 2	Sm 62 150,43 2 8 24 18 8 2	Eu 63 152,0 2 8 25 18 8 2	Gd 64 156,9 2 9 25 32 18 8 2
Tb 65 159,2 2 8 27 18 8 2	Dy 66 162,46 2 8 28 18 8 2	Ho 67 164,94 2 8 29 18 8 2	Er 68 167,2 2 8 30 18 8 2	Tu 69 169,4 2 8 31 18 8 2	Yb 70 173,04 2 8 32 18 8 2	Lu 71 174,99 2 9 32 18 8 2

★★ ACTINIDELE

Th 90 232,12 2 10 18 32 18 8 2	Pa 91 231 2 9 20 32 18 8 2	U 92 238,07 2 9 21 32 18 8 2	Np 93 [237] 2 8 23 32 18 8 2	Pu 94 [242] 2 8 24 32 18 8 2	Am 95 [243] 2 8 25 32 18 8 2	Cm 96 [243] 2 9 25 32 18 8 2
Bk 97 [245] 2 8 27 32 18 8 2	Cf 98 [246] 2 8 28 32 18 8 2	An 99 [247] 2 8 29 32 18 8 2	Ct 100 [248] 2 8 30 32 18 8 2			

NUMĂRUL DE ORDINE → 26
SIMBOLUL → Fe
GREUTATEA ATOMICĂ → 55,85
STRATURILE ELECTRONICE → 2 4 8 2

IN PARANTEZE DREPTE SÎNT INDICATE NUMERELE DE MASĂ ALE CELOR MAI STABILI IZOTOPI

GREUTĂŢILE ATOMICE INTERNAŢIONALE PE ANUL 1952

Denumirea elementului	Simbolul	Nr. de ordine	Greutatea atomică
Actiniu	Ac	89	227
Aluminiu	Al	13	26,98
Americiu	Am	95	[243]
Antimoniu (stibiu)	Sb	51	121,76
Argint	Ag	47	107,88
Argon	Ar	18	39,944
Arsen	As	33	74,91
Astatiniu	At	85	[210]
Aur	Au	79	197,2
Azot	N	7	14,008
Bariu	Ba	56	137,36
Beriliu	Be	4	9,013
Berkeliu	Bk	97	[245]
Bismut	Bi	83	209,00
Bor	B	5	10,82
Brom	Br	35	79,916
Cadmiu	Cd	48	112,41
Calciu	Ca	20	40,08
Californiu	Cf	98	[246]
Carbon	C	6	12,010
Ceriu	Ce	58	140,13
Cesiu	Cs	55	132,91
Clor	Cl	17	35,457
Cobalt	Co	27	58,94
Cripton	Kr	36	83,80
Crom	Cr	24	52,01
Cupru	Cu	29	63,54
Curiu	Cm	96	[243]
Disprosiu	Dy	66	162,46
Erbiu	Er	68	167,2
Europiu	Eu	63	152,0
Fier	Fe	26	55,85
Fluor	F	9	19,00
Fosfor	P	15	30,975
Franciu	Fr	87	[223]
Gadoliniu	Gd	64	156,9
Galiu	Ga	31	69,72
Germaniu	Ge	32	72,60
Hafniu	Hf	72	178,6
Heliu	He	2	4,003
Hidrogen	H	1	1,008
Holmiu	Ho	67	164,94
Indiu	In	49	114,76
Iod	J	53	126,91
Iridiu	Ir	77	193,1
Lantan	La	57	138,92
Litiu	Li	3	6,940
Luteţiu	Lu	71	174,99
Magneziu	Mg	12	24,32
Mangan	Mn	25	54,93
Mercur	Hg	80	200,61
Molibden	Mo	42	95,95
Neodim	Nd	60	144,27
Neon	Ne	10	20,183
Neptuniu	Np	93	[237]
Nichel	Ni	28	58,69
Niobiu	Nb	41	92,91
Osmiu	Os	76	190,2
Oxigen	O	8	16
Paladiu	Pd	46	106,7
Platină	Pt	78	195,23
Plumb	Pb	82	207,21
Plutoniu	Pu	94	[242]
Poloniu	Po	84	210
Potasiu	K	19	39,100
Praseodim	Pr	59	140,92
Prometiu	Pm	61	[145]
Protactiniu	Pa	91	231
Radiu	Ra	88	226,05
Radon	Rn	86	222
Reniu	Re	75	186,31
Rodiu	Rh	45	102,91
Rubidiu	Rb	37	85,48
Ruteniu	Ru	44	101,7
Samariu	Sm	62	150,43
Scandiu	Sc	21	44,96
Seleniu	Se	34	78,96
Siliciu	Si	14	28,09
Sodiu	Na	11	22,997
Staniu	Sn	50	118,70
Stronţiu	Sr	38	87,63
Sulf	S	16	32,066
Taliu	Tl	81	204,39
Tantal	Ta	73	180,88
Tehneţiu	Tc	43	[99]
Telur	Te	52	127,61
Terbiu	Tb	65	159,2
Titan	Ti	22	47,90
Toriu	Th	90	232,12
Tuliu	Tu	69	169,4
Uraniu	U	92	238,07
Vanadiu	V	23	50,95
Wolfram	W	74	183,92
Xenon	Xe	54	131,3
Yterbiu	Yb	70	173,04
Ytriu	Y	39	88,92
Zinc	Zn	30	65,38
Zirconiu	Zr	40	91,22

Cifrele din paranteze reprezintă numărul de masă al izotopului cu timpul de înjumătăţire cel mai lung.

E R A T Ă

Pag.	Rînd	In loc de	Se va citi	Din vina
57	11 sus	353,11	363,11	Editurii
75	13 jos	AsO_3^{2-}	AsO_3^{3-}	„
90	5 sus	$= b$ mol	$= c$ mol	„
107	14 jos	(vezi pag. 83)	(vezi pag. 81)	„
157	2 jos	NO_3^+	NO_3^-	„
194	1 jos	$(3a)^3 \cdot a - 27a^4$	$(3a)^3 \cdot a = 27a^4$	Tipografiei
208	3 „	$V_1 =$	$\Delta V_1 =$	Editurii
	2 „	$V_2 =$	$\Delta V_2 =$	„
216	9 jos	Pentru 23,00 0,1020	Pentru $23{,}00 \cdot 0{,}1020$	„
226	6 sus	$= 7{,}9 \cdot 10^{-2}$	$= 7{,}9 \cdot 10^{-4}$	„
228	1 jos	$= \frac{K}{2} \pm$	$= - \frac{K}{2} \pm$	Editurii

Musakin, Culegere de probleme de analiză cantitativă